

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба

ТЕХНОЛОГИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано

учебно-методическим объединением по химико-технологическому образованию в качестве учебно-методического пособия для студентов учреждений высшего образования Республики Беларусь по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс»

Минск 2014

УДК 678.07(075.8)

ББК 35.71я73

К84

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений

Белорусского государственного университета

(доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой

Л. П. Круль);

доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник

государственного научного учреждения «Институт механики

металлополимерных систем НАН Беларуси» *Е. Ф. Кудина*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Крутько, Э. Т.

К84 Технология биоразлагаемых полимерных материалов :
учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ, материалов
и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пласти-
ческих масс» / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. –
Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.
ISBN 978-985-530-354-2.

Подготовлено в соответствии с типовой программой дисциплины.
Включает сведения об основных типах биоразлагаемых природных по-
лимеров, методах определения биоразлагаемости, принципах и техно-
логических приемах целенаправленного создания синтетических поли-
мерных биоразлагаемых систем.

Предназначено для студентов учреждений высшего образования, а так-
же может быть полезно преподавателям учреждений высшего и среднего
специального образования, инженерно-техническим и научным работникам.

УДК 678.07(075.8)

ББК 35.71я73

ISBN 978-985-530-354-2 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2014
© Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р.,
Глоба А. И., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
Раздел 1. ПОНЯТИЕ О БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	5
1.1. Механизмы разрушения биополимеров	13
1.2. Стандарты испытаний биоразлагаемых полимеров	26
1.3. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов	27
Раздел 2. ПРИРОДНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ	36
2.1. Высокомолекулярные углеводы	36
2.2. Крахмал	39
2.3. Целлюлоза	46
2.4. Хитин	54
2.5. Хитозан	58
2.6. Белки	65
2.7. Натуральный каучук	68
2.8. Полигидроксиалканоаты	71
Раздел 3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ	74
3.1. Полиэтилен	82
3.2. Полипропилен	86
3.3. Поливинилхлорид	88
3.4. Полистирол	89
3.5. Полиэфиры и полиэфирамиды	93
3.6. Полилактиды	95
ЛИТЕРАТУРА	102

ПРЕДИСЛОВИЕ

Значение полимерных материалов в жизни современного общества трудно переоценить. Рост производства и потребления полимеров – одно из основных направлений развития мировой экономики. В последние годы темпы роста производства полимерных материалов неуклонно возрастают. Вместе с тем остро встает проблема утилизации полимерных отходов после истечения срока эксплуатации материалов и изделий, получаемых на их основе.

В Республике Беларусь до настоящего времени наиболее распространенным методом ликвидации полимерных отходов является компостирование. Однако синтетические полимеры инертны к воздействию факторов окружающей среды и практически не разлагаются в естественных условиях. В этой связи в мире все большее внимание исследователей привлекает задача придания биоразлагаемости синтетическим полимерным системам, которые сохраняли бы свои потребительские свойства в течение срока эксплуатации, а по его истечении подвергались бы при определенных условиях физико-химическим и биохимическим превращениям, ускоренно разрушаясь и разлагаясь на безвредные для природы компоненты.

В связи с глобальностью проблемы в Белорусском государственном технологическом университете при подготовке инженеров химиков-технологов по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» в 2011 г. введен новый курс по дисциплине «Технология биоразлагаемых полимерных материалов», задачей которого и является подготовка студентов к участию в решении проблемы мирового значения по созданию полимерных синтетических материалов нового поколения, способных сочетать в себе достоинства промышленно производимых синтетических полимеров с преимуществами полимеров, создаваемых природой, – способностью к биоразложению.

Это первое учебное издание по технологии биоразлагаемых полимеров предназначено для студентов химико-технологических вузов. Оно будет также полезно инженерно-техническим и научным работникам, занимающимся получением, исследованием и применением полимерных биоразлагаемых материалов.

Считая учебно-методическое пособие далеким от совершенства, авторы с благодарностью примут все советы и пожелания, что будет учтено в последующих изданиях.

Раздел 1

ПОНЯТИЕ О БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В странах с развитой промышленностью пластмасс отходы полимерных материалов, медленно разлагающиеся в естественных условиях, составляют серьезную угрозу как источник загрязнения окружающей среды. В настоящее время ~30% полимерных отходов сжигается, 30% перерабатывается вторично, 30% не утилизируется.

Отходы полимерных материалов можно сжечь, но тогда надо улавливать выделяющиеся газы с целью их использования или обезвреживания.

Полимерный мусор после очистки может быть подвергнут повторной переработке. Такая переработка требует определенной подготовки и включает следующие мероприятия:

- 1) создание надежной системы сбора отходов от населения в сельском хозяйстве;
- 2) разработка и внедрение совершенной и рентабельной технологии их переработки;
- 3) создание соответствующего производственного потенциала;
- 4) расширение тематики фундаментальных и прикладных исследований по проблеме замены первичного сырья вторичным для выпуска продукции производственного назначения;
- 5) наличие рынков сбыта для продукции из этого вида сырья.

Определенная доля полимерных отходов – это так называемая полимерная тара, т. е. изделия разового потребления. По различным источникам, от 10 до 15% всех производимых полимеров используется для изготовления тары.

Японскими специалистами было осуществлено прогнозирование роста количества отходов пластмасс с учетом и без учета мероприятий, направленных на снижение отходов (рис. 1.1).

Если судить по этой зависимости, то наиболее эффективным способом снижения полимерных отходов является разработка биоразлагаемых полимеров, т. е. полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода

потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды (света, температуры, влаги, воды) и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем (бактерий, дрожжей, грибов, водорослей). При этом высокомолекулярные вещества разлагаются на низкомолекулярные (вода и углекислый газ), гуминовые вещества и биомассу. Таким образом совершается естественный круговорот веществ, способный поддерживать экологическое равновесие в природе.

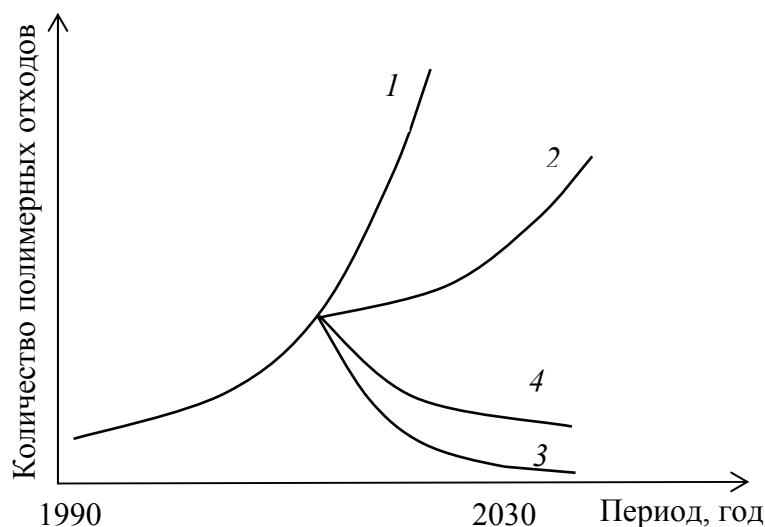


Рис. 1.1. Прогнозирование роста количества отходов пластмасс:
 1 – отсутствие контроля в росте отходов; 2 – использование государственных и законодательных мер, контролирующих эти отходы; 3 – использование полимерных материалов, срок жизни которых составляет 2 месяца;
 4 – использование полимерных материалов, срок жизни которых составляет 2 месяца при условии, что количество отходов удвоится

Создание и использование биоразлагаемых полимерных материалов преследует своей целью экономические и экологические преимущества:

- утилизация и переработка пластиковых отходов, объемы которых растут с каждым годом;
- низкая стоимость полимеров из возобновляемого сырья;
- снижение потребности в синтетических полимерах, ухудшающих экологическую обстановку;
- сокращение парниковых испарений на 15–60% при замене полимерных материалов прошлого поколения на биоразлагаемые полимеры (БПМ).

Термином «биоразлагаемый» принято именовать полимер, деструкция, ухудшение прежних качеств которого может быть вызвана хотя бы частично биологической системой. В целом деструкция полимера включает первичные процессы поглощения тепла и света, диффузии компонентов среды в материале, его обрастания микроорганизмами. Микронные ферменты инициируют дальнейшие реакции разрыва химических связей в макромолекуле. Склонность полимеров к биодеструкции определяется не только химическим строением, наличием разветвлений, размером макроцепи, но и их надмолекулярной микро- и макроструктурой.

Преимущества биоразлагаемых полимеров:

а) возможность переработки, как и обычных полимеров, на стандартном оборудовании;

б) низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара (оптимально для использования в области пищевой упаковки);

в) стойкость к разложению в обычных условиях;

г) быстрая и полная разлагаемость при специально созданных или естественных условиях – отсутствие проблем с утилизацией отходов;

д) независимость от нефтехимического сырья.

Недостатки биоразлагаемых полимеров:

а) высокая стоимость (пока в среднем 2–5 евро за 1 кг). Однако следует учесть, что экономическая стоимость помимо цены продукта содержит также и затраты по утилизации и использованию. В этом смысле биоразлагаемые полимеры предпочтительнее: возобновляемые ресурсы, необходимые для их производства, более выгодны. Важно также отметить, что высокая цена материала – явление временное, пока производство биополимеров не стало массовым и процесс их выпуска до конца не отлажен. Со временем стоимость биопластиков снизится, и они станут доступными для широкого ряда предприятий;

б) ограниченные возможности для крупнотоннажного производства;

в) трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды;

г) технологические трудности производства.

По строительно-технологическим признакам БПМ можно условно разделить на 3 класса:

1) биоразлагаемые пластики на основе природных полимеров;

2) химически и микробиологически синтезируемые высокомолекулярные соединения (ВМС), структура которых подобна биополимерам;

3) композиционные материалы.

Существует 3 основных направления получения полимеров с регулируемым сроком службы – синтез фоторазрушаемых, биоразрушаемых и химически деградируемых полимеров.

1. **Фотодегградация.** Под действием УФ-облучений фоторазрушаемые полимеры сначала растрескиваются, затем покрываются непрерывной сетью трещин и, наконец, рассыпаются на кусочки различных размеров, которые в дальнейшем превращаются в порошок. Этот порошкообразный продукт, у которого молекулярная масса 500 и ниже, разрушается под действием микроорганизмов.

Наиболее чувствительными к данному виду деградации являются полиолефины. Для усиления эффективности фоторазложения используют следующие приемы:

- добавление в рецептуры биополимеров специальных добавок – инициаторов фотохимических реакций (бензофенон, дифенилдисульфид). Эти вещества называют *сенсбилизаторами*;

- введение в полимер в результате сополимеризации составных звеньев, включающих альдегидные и кетонные группировки, т. е. вводят слабое звено (используют в качестве сомономеров винилкетоны);

- изменение состава полимеров включением большого количества карбонильных групп, поглощающих ультрафиолетовое излучение;

- введение в полимер добавок, содержащих металлы переменной валентности (Cu и Fe).

Биополимеры, подвергающиеся микробной и фотодегградации, находят использование в производстве одноразовой мульчи и покрытий сельскохозяйственных культур для защиты от заморозков.

2. **Бактериальная деградация.** Бактериальное разложение пластмасс осуществляется под действием бактерий и воды. Данному виду биодегградации подвержены природные полимеры и полимеры, содержащие в составе природные компоненты. Кроме того, следует выделить еще один подход к бактериальному разложению биополимеров, связанный с выращиванием микроорганизмов для конкретной цели разложения полимерных пластиков. Это более интенсивный и дорогостоящий процесс, позволяющий вместе с тем разрушать пластмассы, синтезируемые на основе нефтепродуктов.

3. Химическая деградация. Некоторые биоразлагаемые полимерные материалы подвергаются быстрому растворению, когда оказываются под воздействием определенных водных растворов на химической основе. Сначала происходит растворение полимерного продукта в водном растворе. Далее, подобно фотодеградируемым полимерам, происходит полная биodeградация водного раствора за счет микробного переваривания. Соответствующие микроорганизмы обычно находятся на установках для очистки сточных вод. Наиболее быстрое структурное разрушение материала происходит в щелочной среде.

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура. Природные и синтетические полимеры, содержащие связи, которые легко подвергаются гидролизу, обладают высокой способностью к биодеструкции. Присутствие заместителей в полимерной цепи часто способствует повышению биодеструкции. Последняя зависит также от степени замещения цепи и длины ее участков между функциональными группами, гибкости макромолекул.

Таким образом, биоразрушаемые полимеры должны:

1) быть гетероцепными и содержать доступные для биоразложения связи: $R=CH_2$; $R=CH-R_1$; $R-CH_2-OH$; $R-CH(OH)-R$; $R-CO-H$; $R-CO-R_1$ и др.;

2) содержать фрагменты, которые включают подряд не более 5 групп CH_2 ;

3) иметь в составе объемные заместители. Чем больше объем заместителя, тем быстрее разрушается полимер;

4) включать в макромолекулярную цепь естественные продукты – крахмал, целлюлозу, лактозу, магний, мочевины, которые могут быть применены в качестве наполнителей, и тогда микроорганизмы поглощают их.

Полимеры с аморфной надмолекулярной структурой всегда менее стойки к биодеструкции, чем кристаллические. Это связано с тем, что компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу, затрудняя воздействие ферментов не только

на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части цепи.

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой устойчивы к действию микроорганизмов. Биодеструкцию большинства технических полимеров, как правило, инициируют процессами небиологического характера (термическая, фотоокислительная, механическая деградация и т. п.). Упомянутые деградационные процессы приводят к снижению молекулярной массы полимера. При этом возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, имеющие на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы.

Устойчивость полимерных материалов к действию микроорганизмов также зависит от входящих в их состав пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, других технологических добавок, а также от того, в какой мере эти вещества могут являться для микроорганизмов источником углерода, азота и других биогенных элементов. Известно, что неорганические компоненты (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты) не поддерживают рост грибов.

Существуют *различные технологические подходы к созданию биоразлагаемых полимеров*. Среди них следует выделить следующие направления:

1) селекция специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимеров. Данное направление увенчалось успехом только в отношении поливинилового спирта. Японские ученые выделили из почвы бактерии *Pseudomonas sp.*, которые вырабатывают фермент, расщепляющий поливиниловый спирт. После разложения макроцепи поливинилового спирта ее фрагменты полностью усваиваются бактериями. В последние годы бактерии *Pseudomonas* добавляют к активному илу на водоочистных сооружениях для более полной очистки сточных вод от этого полимера;

2) синтез биоразлагаемых полимерных материалов, имеющих химическую структуру, сходную со структурой природных полимеров. Примером такого синтеза является поддающийся биодеструкции сложный полиэфир алифатического ряда, имеющий хими-

ческую структуру, аналогичную структуре полиоксиацетобутирата целлюлозы.

3) создание композиций, содержащих кроме высокомолекулярной основы органические наполнители (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), являющиеся питательной средой для микроорганизмов. Полученный из такой смеси материал является частично биоразлагаемым, так как матрица синтетического полимера распадается на кусочки. При смешивании наполнителя с синтетическим полимером на микроуровне (размер частиц менее 10 мкм) компоненты смеси образуют взаимопроникающую сетчатую структуру, которая обеспечивает наполненному полимеру эффект дополнительной деструкции. Как известно, наполнитель может скапливаться в менее упорядоченных областях полимера. Кроме того, плотность упаковки макромолекул в граничных слоях системы полимер – наполнитель приблизительно вдвое меньше, чем в остальном объеме неупорядоченной фазы полимера. Поэтому при уничтожении наполнителя бактериями облегчается доступ микроорганизмов к менее стойкой по отношению к биодеструкции части полимера.

Таким образом, способность полимерных материалов к биодеструкции обусловлена в первую очередь их химическим составом, структурой и свойствами макромолекул. Вместе с тем на устойчивость полимеров к биологическому разложению большое влияние оказывают некоторые макроструктурные характеристики (величина пористости, равномерность распределения добавок в полимерной массе, особенности обработки поверхности изделий и т. п.), а также технологические параметры изготовления материала и его переработки в упаковку.

Целью новейших разработок в области создания биоразлагаемых пластмасс является установление общих закономерностей в подборе компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуемость и др.) со способностью к биоразложению, и основополагающих принципов регулирования процессов их деструкции для обеспечения быстрой и безопасной деградации упаковки по окончании срока ее службы.

Существует два основных класса биоразлагаемых полимеров:
– природные (крахмал, целлюлоза, хитин, хитозан);

– синтетические, причем данный класс БПМ может быть двух типов – полимеризационные (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) и поликонденсационные (полилактиды, полиэферы и др.).

Биоразлагаемые полимерные материалы на основе природных полимеров. В производстве биоразлагаемой упаковки наибольшее распространение получили полисахариды. Прежде всего крахмал, декстрины, хитозан, целлюлоза, отходы деревопереработки.

Известны упаковочные материалы на основе крахмала кукурузы, гороха, пшеницы и других растений. В чистом виде, как правило, крахмал с трудом перерабатывается в изделия на технологическом оборудовании для термопластов. Желательно его использовать совместно с пластификаторами. Свойство крахмала содержать до 30–40% связанной влаги позволяет рассматривать воду как наиболее доступный пластификатор. Пластификация крахмала осуществляется при одновременном воздействии температуры и механических напряжений. В результате происходит значительное изменение его физических и механических свойств. Пластифицирующее действие на крахмал оказывает также мочевины, моно-, ди- и полиэтиленгликоли. По экструзирующей технологии изготавливают вспененные материалы, применяемые в качестве звукоизолируемой упаковки. Экструзией смесей кукурузного крахмала и микрокристаллов целлюлозы и метилцеллюлозы с добавками пластификаторов или без них получают БПМ, предназначенные для защиты пищевых продуктов от потери массы и порчи. Биоразлагаемые пленки получают из водных растворов смесей крахмала и натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы. Возрастающее значение в качестве основы для биodeградирующих материалов приобретает хитин и хитозан. Смеси хитина и хитозана считаются перспективными полимерными материалами для производства упаковочных пленок, текстильных волокон. Пленки на основе хитозана формуруют из уксусно-кислых растворов, регулируя растворимость и набухаемость пленок сшивкой хитозана глутаровым альдегидом или олигомерным диэпоксидом.

Композиционные биоразлагаемые полимеры. Прогрессивным направлением получения БПМ является создание таких материалов на основе смесей полимеров с необходимым комплексом свойств. При создании биоразлагаемых полимерных смесей, как правило, применяют следующий принцип: к синтетическому по-

лимерному связующему добавляют биоразлагаемые природные полимерные смеси (крахмал, целлюлозу, хитин) или синтетические. Биоразложение полиолефинов в присутствии крахмала является очень сложным процессом, большую роль в котором играют различные факторы, в том числе реакции окисления карбоцепных макромолекул.

Например, комплекс ценных характеристик, присущих полисахариду хитина: низкая плотность, слоистая структура, способность к пленкообразованию, склонность к избирательному взаимодействию с микроорганизмами, радиопоглощение и радиопротекторные свойства, предполагает возможность разработки биоразлагаемых электромагнитных экранов на основе его смесей с полиэтиленом (ПЭ). Например, методами привитой сополимеризации изготовлены биоразлагаемые сополимеры продукта совместной полимеризации этилена с капролактоном. Экструзией получают смеси крахмалов восковой кукурузы с сополимером этилена и капролактама.

В настоящее время уже созданы и внедрены в промышленность развитых стран мира БПМ на основе крахмала и ПЭ, его сополимеров. Впервые в Республике Беларусь исследования по разработке рецептур и технологий изготовления композитных БПМ, а именно пленок на основе крахмала и ПЭ, были начаты в Институте механики металлополимерных систем (Гомель) в начале 2000 г.

1.1. МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Для описания терминологии биологического разложения существует ряд определений, существенно не отличающихся друг от друга, суть которых сводится к тому, что биоразложение – это вызванный биологической деятельностью процесс, который приводит к получению натуральных конечных продуктов обмена веществ при изменении химической структуры материала.

Современная исследовательская деятельность в области создания биоразлагаемых материалов ведется по двум направлениям:

– разработка полимерных материалов и вспомогательных веществ, которые под воздействием микроорганизмов быстро разлагаются и полностью минерализуются. При этом полимеры могут быть получены как из нефтехимического, так и возобновимого сырья;

– разработка полимерных материалов и вспомогательных веществ без требования к быстрому разложению. Классическими примерами являются резина, казеиновые полимеры и ацетат целлюлозы. Новой продукцией помимо прочих являются сетчатые полимеры на основе полисахаридов и протеинов для изолирующих материалов и древесностружечных плит.

Для оптимального протекания процесса биоразложения нужен определенный набор факторов окружающей среды: температура, давление, влажность в жидкой или газовой фазе, вид и концентрация солей, наличие или отсутствие кислорода (аэробное или анаэробное разложение), доступность альтернативных акцепторов электронов, наличие микроэлементов и питательных веществ, значение pH, окислительно-восстановительные потенциалы, стабильность или изменение условий окружающей среды, микроорганизмы-«противники», ингибиторы, альтернативные источники углерода, интенсивность и длина волны света. При этом необходимым условием является присутствие минимального содержания воды.

Во всех случаях биоповреждений наблюдается взаимодействие живых организмов и полимеров (композиционных материалов). Биоповреждения могут быть вызваны следующими факторами:

- макроорганизмами (животными, высшими растениями);
- микроорганизмами (бактериями, грибами). Наиболее агрессивными из них являются плесневые грибы, относящиеся к родам *Aspergillus*, *Penicillium*, *Tricoderma*.

Механизм биоразложения различается в зависимости от типа полимера, микроорганизмов и условий окружающей среды. Выделяют три вида воздействия микроорганизмов на полимерные материалы:

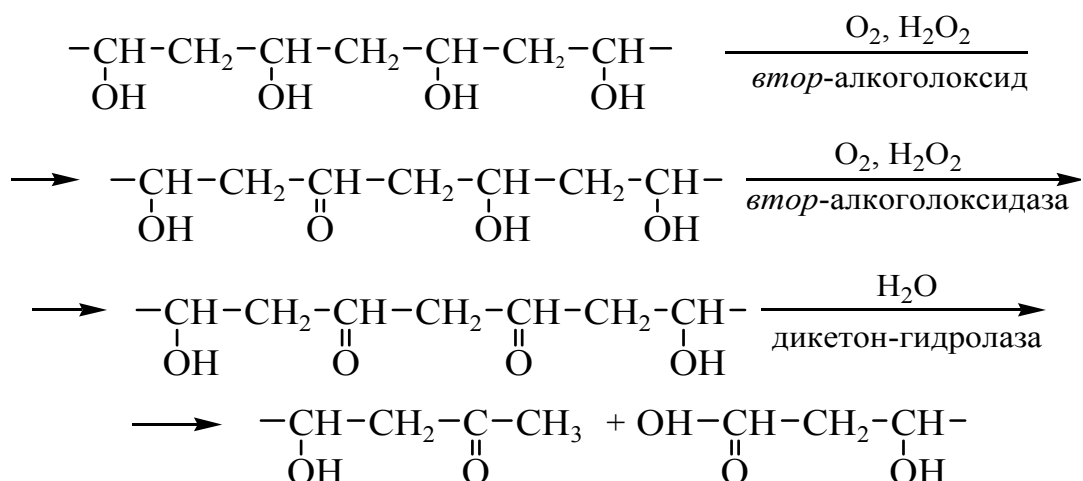
- механическое;
- действие продуктов метаболизма (органических кислот, ферментов, аминокислот, пигментов) на основные физико-химические и технологические свойства материалов;
- биозагрязнение полимерных материалов и изделий из них.

Механическое разрушение полимеров происходит за счет разрастания мицелия гриба (аналогично траве, пробивающей асфальт). Грибница плесени для своего роста может использовать очень тонкие трещины и поры материала, образующиеся на стыке пластмассы и частиц компонентов.

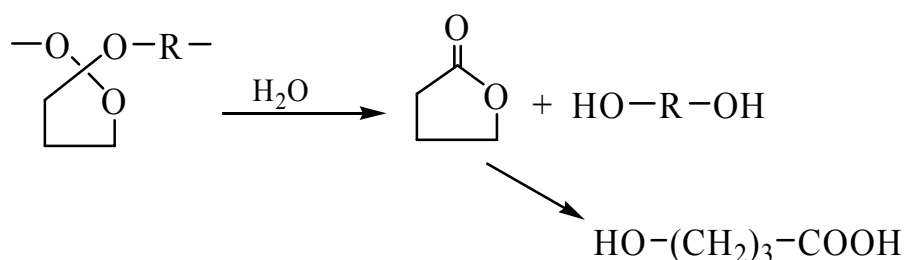
Биозагрязнение возникает за счет непосредственного присутствия спор, копидий или отдельных частей мицелия на различных изделиях. В процессе жизнедеятельности на полимерных материалах плесневые грибы и бактерии способны выделять огромное количество самых разнообразных метаболитов, которые негативно влияют на свойства материалов. Окислительное брожение, вызываемое плесневыми грибами и окислительными бактериями, возможно из-за того, что микроорганизмы выделяют особые окислительно-восстановительные ферменты.

Действие продуктов метаболизма способствует прохождению в основном двух процессов, приводящих к биodeградации: гидролизу и окислению.

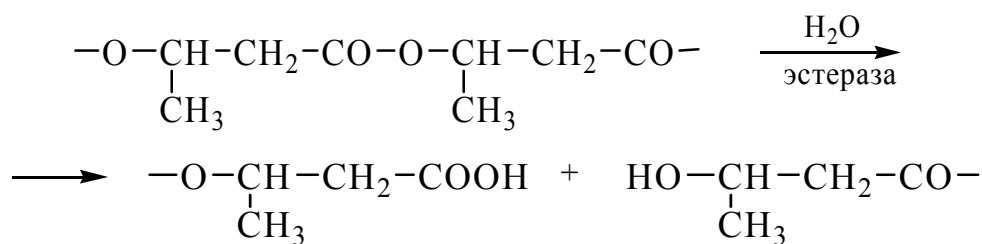
Так, метаболизм продуктов разложения полимеров на основе молочной кислоты в организме исследован достаточно хорошо. На начальной стадии и вне живых организмов биоразложение происходит за счет гидролиза с уменьшением молекулярной массы. Гидролитическое разложение при $\text{pH} < 1,5$ происходит незначительно, а при $\text{pH} > 7,5$ – быстро. За биоразложение ответственны протеиназа, фицин, эстераза и трипсин. Реакции микробиологического превращения углеводов являются в основном окислительными процессами. В результате их протекания образуются спирты, альдегиды, кето- и оксикислоты, подвергающиеся дальнейшему окислению и фрагментации. Например, ниже приведен механизм ферментативной деполимеризации поливинилового спирта:



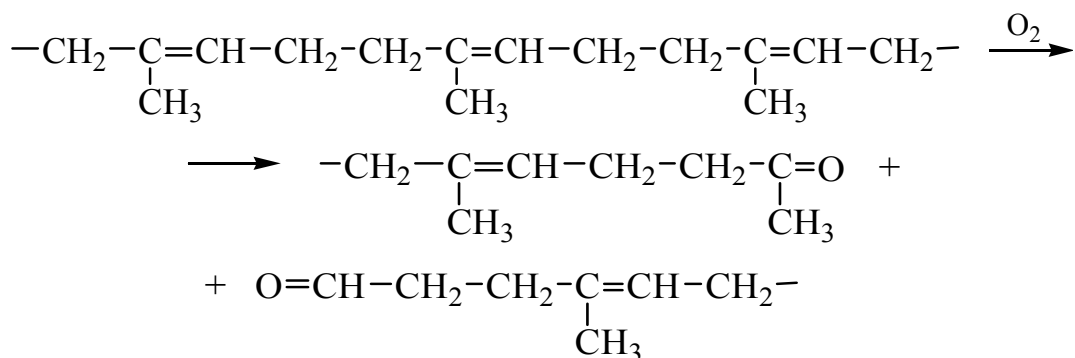
Механизм ферментативного разложения полиортоэфира описывается следующим уравнением:



Гидролитическое и ферментативное разложение полигидроксиз жирных кислот протекает по схеме:



Энзимная деполимеризация натурального каучука:



При окислении β -углеродного атома алкановой цепи образуются спирты и кетоны. Разложение кетона приводит к образованию первичного спирта, длина цепи которого на два атома углерода короче, чем у исходного соединения. Этот спирт затем может подвергаться окислительной дегидрогенизации с последующим β -окислением образовавшейся жирной кислоты.

Окисление непредельных углеводородов под действием энзимов, выделяемых микроорганизмами, идет через образование спиртов, альдегидов, кето- и оксикислот с дальнейшим превращением их в двухосновные кислоты, подвергающиеся затем β -окислению.

Расщепление микроорганизмами ароматических углеводородов сопровождается образованием фенолов, которые далее окисляются в нейтральные двухосновные кислоты.

Алкилзамещенные ароматические соединения подвергаются бензильному окислению с помощью грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus sclerotiorum*, *Penicillium adametii*.

Расщепление микроорганизмами целлюлозы приводит к образованию олиго- и моносахаридов, CO_2 , а полиимида – к разрушению имидного цикла; при разложении полиэтилентерефталата отмечено изменение полос поглощения в областях 1720, 1330, 990 и 730 см^{-1} , соответствующих группам $\text{C}=\text{O}$, CH_2 , $\text{C}-\text{O}$ и бензольному кольцу.

Установлено наличие в метаболитах грибов уксусной, пропионовой, масляной, фумаровой, янтарной, яблочной, лимонной, винной, глюконовой и щавелевой кислот. Органические кислоты играют двойную роль: с одной стороны, действуют на полимерные материалы как агрессивные среды, способные приводить к изменению их физико-механических характеристик, с другой – являются источником углерода для дальнейшего развития грибов.

Полимеры поражаются следующими основными видами микроорганизмов: грибами – *A. niger*, *A. versicolor*, *A. flavus*, *A. amstelodamii*, *A. ruber*, *Pen. purpurogenum*, *Pen. brevi-compactum*, *Pen. commune*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Pacclomyces*, *A. wamori*, *A. oryzae*, *Trichoderma* и др. Грибы *A. niger*, *Candida lipolitica*, *Sporotrichum sp.* способны окислять олефины по реакции гидратации двойной связи с образованием одноосновных спиртов; по реакциям, в результате которых получают эпокисоединения; по реакциям, приводящим к образованию диолов.

Для защиты полимерных изделий особенно часто используют соединения, проявляющие фунгицидные свойства: салициланилид, цинксалициланилид, 8-оксихинолят меди, производные фенолов, четвертичные аммониевые соединения, трилан, трихлорэтилфосфат, 1-фтор-3-бром-4,6-динитробензол, салицилат фенилртути, фталат фенилртути, пентахлорфенол и др. В качестве антисептиков для древесины используют фторид натрия, динитрофенол, древесную смолу, тетрафторборат аммония, болиден, нафтенат меди, доналит. Установлено, что оксид железа в составе композиционных полимерных материалов стимулирует рост микроорганизмов, диоксид титана – инертен, а оксид цинка замедляет его. Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста микроорганизмов. Низкая грибостойкость ряда композиционных материалов связана

с наличием в их составе оксида магния, обладающего гигроскопичностью, что приводит к набуханию, способствующему интенсивному развитию микроорганизмов. Для защиты полимерных материалов от биоповреждений в качестве биоцидов применяют металлоорганические, хлорорганические, четвертичные аммониевые и неорганические соединения.

Особый интерес представляют фунгициды с ограниченным сроком действия их токсичности, так как с истечением срока эксплуатации изделия снимается вопрос об их токсичности. Эти фунгициды можно разделить на четыре группы:

- неорганические соединения ZnO , CuSO_4 , NaF , NH_4BF_4 , $\text{Ca}(\text{CN})_2$;
- органические соединения (производные фенола, фосфорсодержащие соединения, амины и др.);
- металлоорганические соединения, содержащие ртуть, свинец, олово, натрий, серебро;
- полифункциональные добавки – синтетические биологически активные соединения, регулирующие срок биоразложения благодаря снижению внутренних напряжений за счет реализации мезоморфного надмолекулярного уровня организации, способствующего участию в адгезионно-когезионном взаимодействии наибольшего числа активных функциональных групп, их регулярному локальному распределению в системе.

Таким образом, для полного биоразложения полимерного материала необходимо наличие трех ключевых элементов: микроорганизмов, селективно действующих на полимерные материалы; самих полимерных материалов; соответствующих условий окружающей среды. Если отсутствует один из этих элементов, то биоразложения не происходит. Примером могут служить газеты или продукты питания, которые после длительного пребывания в земле или на свалках почти полностью сохранились.

Полимер, подвергаемый разложению, должен удовлетворять определенным требованиям. Так, в частности, полимерная цепь должна содержать химические фрагменты, подвергаемые гидролизу или окислению. Наиболее устойчивыми считаются полимеры, которые содержат в звене мономера не более 10 атомов углерода.

Дополнительное влияние имеет соотношение гидрофобности и гидрофильности. При этом возможно наложение позитивных

эффектов (например, если скорость гидролиза коррелирует с гидрофильностью материала).

Устойчивость к действию микроорганизмов полимерных материалов зависит и от использованных пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, а также от того, в какой мере эти вещества могут являться для микроорганизмов источником углерода, азота и других биогенных элементов. Известно, что неорганические компоненты – силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты – не поддерживают рост грибов. Показано, что грибостойкость ПВХ-образцов не означает их бактериостойкость. Так, например, сланцевый ПВХ – грибостоек, но разрушается динитрофицирующими и углеводородокисляющими бактериями.

Сейчас нет абсолютно устойчивых к действию живых организмов полимерных материалов. Как показали проведенные в Японии исследования, такие материалы, как неопрен и нейлон, которые, по американским данным, не поражаются плесневыми грибами, в действительности под действием *A. niger*, *A. flavus* заметно ухудшали свои свойства. Мнения исследователей расходятся и в отношении ряда других полимеров: капрона, полиуретана, ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, фенолоанилино-формальдегидной смолы, меламино-формальдегидной смолы.

Факторы окружающей среды должны быть подобраны так, чтобы создавать микроорганизмам оптимальные условия для биоразложения, такие как температура, влажность в жидкой или газовой фазе, наличие солей (вид и концентрация), наличие или отсутствие кислорода (аэробное или анаэробное разложение). При этом необходимым условием является присутствие минимального содержания воды.

Итак, основное место обитания микроорганизмов – почва. Их видовой состав и количество зависят от вида почвы, ее структуры, плодородия и других причин. Наиболее насыщен микроорганизмами слой почвы на глубине 5–15 см. Здесь 1 г почвы содержит до 108 единиц микроорганизмов. Как правило, чем больше содержится в почве органических остатков, тем больше в ней микроорганизмов.

Метаболизм почвы зависит от системы взаимосвязей внутри сообщества микробов. При изучении микроорганизмов, выделенных из любой почвы, поражает их разнообразие и то, что они

обладают часто противоположными и несовместимыми для одной среды обитания свойствами.

Процесс разложения органических веществ в почве осуществляется путем последовательных реакций с участием различных групп микроорганизмов, сменяющих друг друга и поставляемых почвой из своего колоссального запаса – микробного пула. Микроорганизмами-космополитами всех типов почв являются грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus* и бактерии *Bacillus mycoides*, *Bacillus megaterium*. Их объединяет одно общее свойство – способность выделять ферменты. Без ферментов в природе не создается и не разрушается ни одно вещество. Любое расщепление мертвого органического субстрата – ферментативный процесс, в результате которого высвобождаются простые химические соединения, в дальнейшем утилизирующиеся как самими микроорганизмами, так и высшими растениями.

Успешное решение проблемы во многом связано с развитием представлений о природе реального процесса микробиологического повреждения материалов и с наличием объективной количественной информации о закономерностях возникновения и протекания этого процесса.

Поэтому актуальным и перспективным методом получения биоразлагаемых синтетических пластиков, например, на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, которые являются наиболее крупнотоннажными, является их модифицирование специальными добавками, вводимыми в полимер на стадии его переработки в процессах экструзии и литья.

Существуют добавки, которые позволяют получать полимерные материалы, способные к биоразложению в течение 1–3 лет в зависимости от состава добавки и конкретной рецептуры полимерной композиции.

Например, действие добавки d2w основано на процессе окисления полимерного материала под действием таких факторов, как ультрафиолетовый свет, кислород воздуха. Эта добавка является ускорителем процесса окисления. Процесс разложения полимерного материала с d2w называют *ОХО*-разложением (при участии кислорода воздуха), а полимерный материал, содержащий d2w, – *ОХО*-разлагаемым полимерным материалом.

Гидроразлагаемые полимерные материалы – это полимеры, полученные на основе растительного сырья, в том числе молочной

кислоты. К группе гидробиоразлагаемых пластиков можно отнести и синтетические пластики, например полиэтилен, полипропилен, которые содержат специальные добавки (крахмал) и трансформируются в разлагаемые продукты реакцией гидролиза без доступа кислорода. Одной из особенностей таких пластиков является то, что в процессе их биоразложения выделяется метан. Это происходит из-за того, что в атмосфере, лишенной кислорода, полное окисление углеводов и жиров до CO невозможно. Как видно из рис. 1.2, разложение *ОХО*- и гидроразлагаемых материалов, несмотря на протекание различных химических процессов, приводит к образованию одних и тех же веществ: диоксида углерода, воды и биомассы. И в том и в другом случае на стадии окисления и гидролиза образуются низкомолекулярные фракции, которые под действием микроорганизмов, бактерий превращаются в CO_2 , H_2O и биомассу. Биомасса – это совокупная масса растительных и животных микроорганизмов. На рис. 1.2 показан принцип действия *ОХО*-добавки на примере разложения полиэтилена, где наблюдается два процесса:

1) под действием катализатора окисления (добавки d2w) полимерная молекула распадается на множество низкомолекулярных фрагментов;

2) низкомолекулярные фрагменты усваиваются (ассимилируются) бактериями, что дает CO_2 , воду и биомассу. При этом происходит рост микроорганизмов на поверхности полимера после процесса окисления.

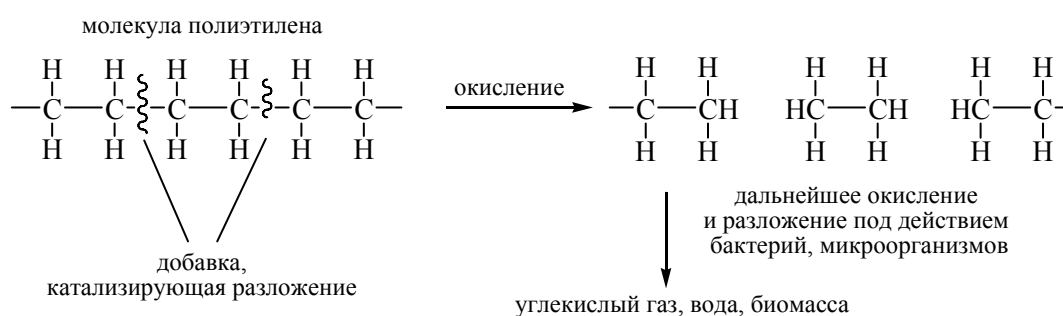


Рис. 1.2. Принцип действия *ОХО*-добавки

При соприкосновении с окружающей средой, грунтом поверхность окисленного полимера не обладает гидрофобными свойствами, присущими первичному полимерному материалу, и поэтому легко подвержена действию воды, бактерий.

Применение *ОХО*-разлагаемых пластиков обеспечивает следующие экологические преимущества:

- могут быть легко получены композиции путем компаундирования добавок с исходным полимером в процессе экструзии, литья;
- подвергаются вторичной переработке;
- возможен их пиролиз с целью получения исходных веществ или горючего;
- трансформируются в биоразлагаемые фрагменты, разрушающиеся под действием света и тепла;
- медленное превращение в диоксид углерода;
- максимальное превращение в биомассу в процессе разложения при компостировании или в грунте;
- не образуют метан.

Одним из важнейших преимуществ *ОХО*-биоразлагаемых пластиков является их неспособность к образованию метана, поскольку биоразложение этих пластиков – аэробный процесс, инициируемый кислородом воздуха, теплом и светом. Анаэробный процесс присущ гидробиоразлагаемым пластикам, первичной стадией разложения которых является гидролиз. Этот процесс осуществляется без участия кислорода. На рис. 1.3 представлены два процесса – аэробный и анаэробный.

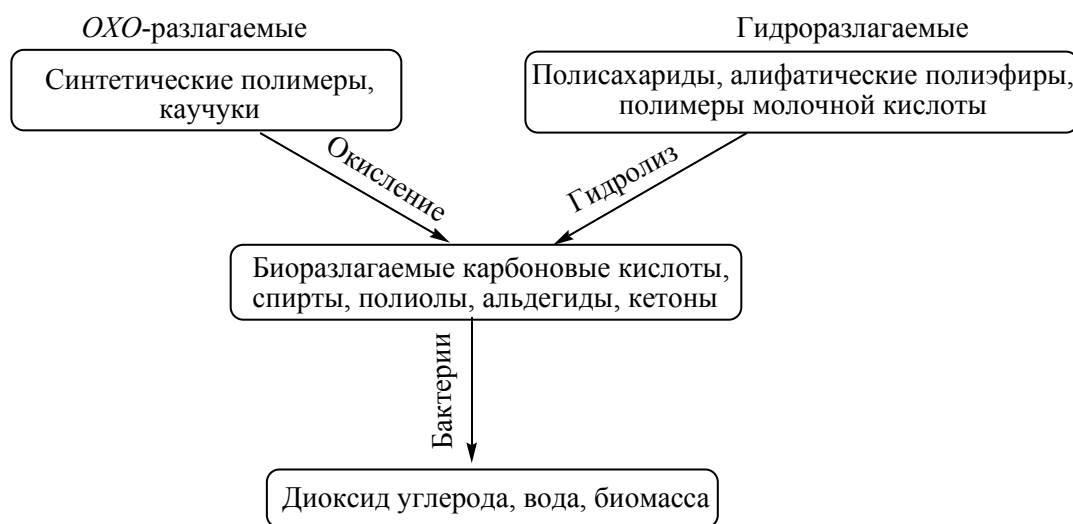


Рис. 1.3. Процесс разложения полимерных материалов

Специфика деструкции полимеров мультиэнзимными комплексами. Полисахариды играют важную роль в жизнедеятельности микроорганизмов и являются одним из основных источников

питательных веществ и энергии. Утилизируя природные полисахариды внешней среды, микробы синтезируют свои углеводородные полимеры, являющиеся строительным материалом клетки (например, хитин) или откладываемыми во внутриклеточных образованиях запасными питательными веществами (например, гликоген). В связи с этим микроорганизмы вырабатывают сложные композиции внеклеточных и цитоплазматических ферментов с преимущественной ориентацией первой их группы на катализ деструктивных превращений, а второй на регулирование протекания процессов конструктивного и энергетического обмена. Возможности микробиологического синтеза полимеров, хоть и привлекают внимание исследователей, но в настоящее время существенно уступают практике использования процессов полной конверсии или биомодификации исходного сырья.

Среди обнаруженных к настоящему времени биокатализаторов насчитывается несколько сотен ферментов-деполимераз, основная функция которых заключается в деградации полимерных субстратов до моно- и олигомеров с относительно малой степенью полимеризации. Эти ферменты различаются:

- по типу катализируемой ими химической реакции – гидролиз, перенос определенных химических групп, дегидратация, изомеризация и т. д.);
- способу действия на полимерный субстрат;
- специфичности к природе мономерных остатков полимера;
- специфичности к типу связей, соединяющих мономерные звенья субстрата, и т. д.

Сложность изучения механизма действия деполимераз обусловлена неоднородностью полимерных материалов, представляющих собой целый спектр субстратов с различной реакционной способностью, примером тому являются сложные по строению природные макромолекулярные соединения гемицеллюлоз, пектина, крахмала и т. д. Вместе с тем закономерности ферментативной деструкции составляющих их полимеров достаточно сходны и определяются в основном надмолекулярной структурой субстрата и активных центров деполимераз.

Разрушение любого полимера обычно осуществляется в результате слаженного действия целой группы энзимов, получившей название *мультиэнзимного комплекса* (МЭК). В состав

МЭК входят, как правило, ферменты трех или более типов с различающимся механизмом разрыва связей в макромолекулах, специфика которого определяется строением активного центра биокатализатора.

Согласно современным представлениям, активный центр ферментов-деполимераз имеет форму активной полости, которая может быть в виде «кармана», направленного вглубь белковой молекулы, или расположенной на поверхности белковой глобулы – «ложбины». На рис. 1.4 представлены схемы взаимодействия активного центра ферментов с определенными участками макромолекулы полимера. «Карман» позволяет вместить определенное число концевых мономерных звеньев субстрата. В «ложбине» могут разместиться фрагменты срединной части полимера. Форма активной полости, обуславливает сродство (аффинность) биокатализатора определенному участку макромолекулы субстрата. В соответствии с существующими представлениями о различных механизмах воздействия деполимераз выделяют группы ферментов экзо- и эндодействия. Экзодеполимеразы проявляют активность в отношении концевых (внешних) участков полимера, последовательно отщепляя один или два мономерных звена макромолекулы полимера. Группа эндодеполимераз предпочтительнее действует на средние (внутренние) участки, расщепляя связи, удаленные от конца макромолекулы. Совместное воздействие компонентов полиферментной системы обеспечивает максимальную скорость конверсии биополимера.

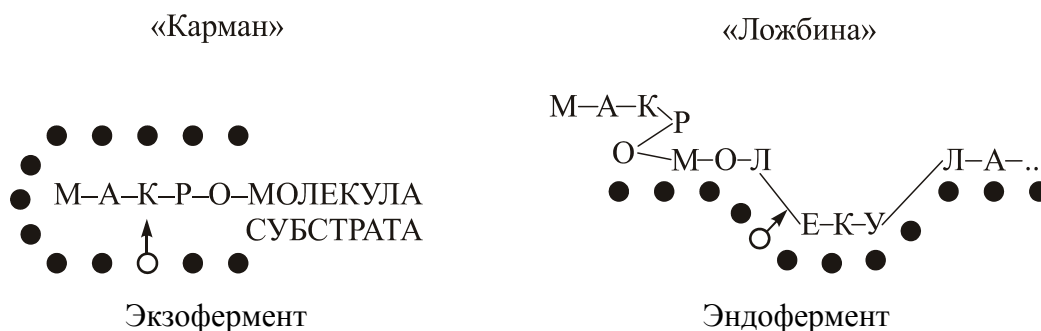


Рис. 1.4. Формы активного центра глобулы ферментов-деполимераз

Разрушение полимерных субстратов в присутствии полиферментных комплексов осуществляется, как показано на рис. 1.5, при протекании последовательно-параллельных каталитических превращений под действием эндо- и экзодеполимераз.

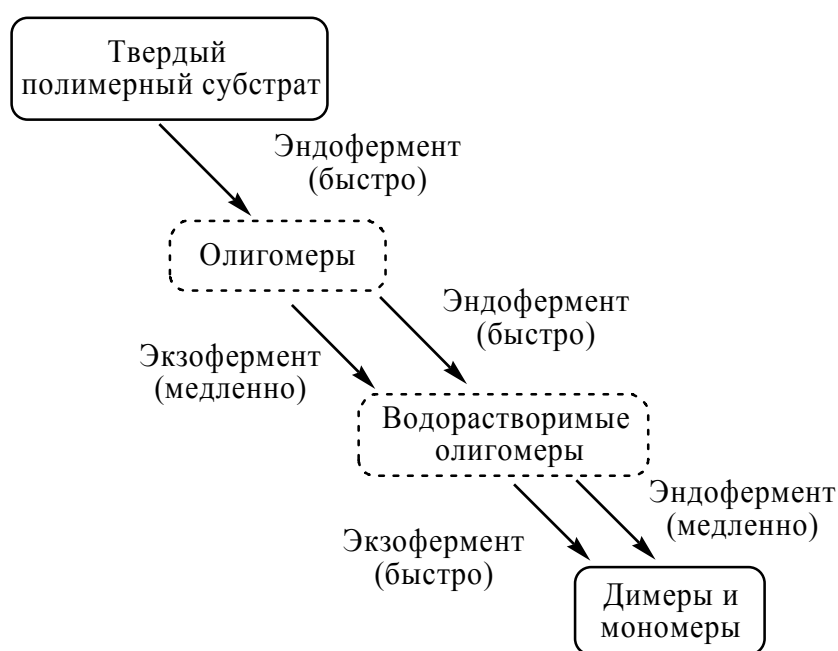


Рис. 1.5. Конверсия полимерных субстратов под действием ферментов-деполимераз

Эндоферменты проявляют высокую субстратную специфичность по отношению к нерастворимому субстрату, а деструкция продуктов гидролиза полимера с относительно малой степенью полимеризации под их влиянием происходит менее интенсивно. Действие эндоферментов не только дополняется деструкцией экзоферментами, но и является непременным условием проявления влияния последних, поскольку экзодеполимеразы значительно менее активны по отношению к твердофазным субстратам вследствие стерических затруднений при подходе к концевым участкам макромолекул. В то же время фракции водорастворимых олигомеров расщепляются экзоферментами с более высокой скоростью, нежели энтодеполимеразы. Совместное действие обеих групп ферментов обеспечивает быструю и полную конверсию сырья до мономерных продуктов.

На получение мономолекулярных питательных веществ естественным образом запрограммированы природные штаммы микроорганизмов. Поэтому в продуктах их культивирования экзоферменты содержатся в значительных количествах. Если необходимо произвести частичный гидролиз полимерного соединения, то состав ферментов необходимо менять, т. е. нужно генетически откорректировать функции их биосинтеза микробиологическими

продуцентами. Благодаря успехам в развитии генной инженерии в настоящее время вполне возможно получение рекомбинантных ферментов от генетически модифицированных (мутантных) штаммов микроорганизмов и создание полиферментных комплексов с желаемым набором индивидуальных компонентов.

1.2. СТАНДАРТЫ ИСПЫТАНИЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Несмотря на то что в настоящее время на рынке биоразлагаемых материалов существует самая разнообразная продукция, мнения по биоразлагаемым полимерам противоречивы. На сегодня разработана маркировка для биоразлагаемых материалов, утверждены стандарты испытаний.

DIN 54900 «Проверка полимеров на способность к компостированию». Тест показывает, может ли полимерный материал при условиях контролируемого компостирования быть биологически разложен или превращен в составляющие компоста. Стандарт основывается на идее многоступенчатой схемы тестирования и разделен на три части.

1. DIN 54900-1 «Химическая проверка полимеров». Материалы считаются непригодными, если массовая часть всех органических компонентов составляет менее 50%. Содержание потенциально вредных веществ должно быть на таком низком уровне, чтобы это не препятствовало переработке в компосте.

2. DIN 54900-2 «Проверка на полную биологическую разложимость полимеров в лабораторном опыте». Можно говорить об однозначном разложении, если минимум 60% органического углерода перерабатывается в течение максимум 6 месяцев.

3. DIN 54900-3 «Испытания в практических условиях». Исследуемый материал должен подвергаться тестированию по вышеописанным методикам при условиях, близких к практике. Тест производится в биокомпосте по методике, предусматривающей проветривание и перелопачивание. Образцы смешиваются со свежими отходами и помещаются в мешки. Содержимое мешков регулярно анализируют, сначала просеивают на 10-миллиметровых ситах, затем на ситах с отверстиями от 2 до 5 и в конечном итоге менее 2 мм. При этом отсортировывают и проверяют оставшиеся

части биоразлагаемого материала. Отсортированные частички высушивают, взвешивают и определяют долю органики посредством прокаливания, при этом может быть определена максимальная толщина разлагаемого слоя материала.

ASTMG 21-90 «Методика для определения устойчивости синтетических полимеров к грибам».

DIN 40046 «Климатическое и механическое тестирование электрических компонентов и устройств техники связи». Образец подвешивается в области пара в закрытом стеклянном сосуде, дно которого покрыто водой. Появление плесени определяется визуально. При этом может быть определено уменьшение массы, а также прочность на растяжение.

ISO 846 (1987) «Определение поведения при воздействии грибов и бактерий». Оценка производится посредством визуального контроля или измерения изменений массы либо физических свойств.

Для оценки биоразложения широкое распространение получил штурм-тест ASTM 5209-91.

В России действует ГОСТ 9.049–91 «Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

Разработан ряд требований, которым обязаны отвечать биоразлагаемые материалы:

1) они не должны негативно влиять на технические и технологические процессы, газообмен, термофильную фазу и (или) фазу гигиенизации и др.;

2) должны полностью разлагаться, т. е. не должны быть визуально различимы кусочки биоразлагаемых материалов и обнаружены части биоразлагаемых материалов при повторном выделении;

3) должны влиять на качество компоста и его переработку.

1.3. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БИОРАЗЛАГАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Биоразлагаемые полимерные материалы сохраняют свои свойства практически неизменными в течение срока эксплуатации, по окончании которого претерпевают ускоренные физико-химические

и биологические превращения в природной среде, легко включаясь в метаболизм полисистем. Утилизация биоразлагаемых полимерных материалов не требует дополнительных площадей под свалки, продукты их разложения в почве не оказывают вредного влияния на окружающую среду. БПМ активно внедряются в современное промышленное производство и постепенно захватывают рынок полимерной упаковки.

В связи с расширением объемов выпуска БПМ важнейшую задачу представляет разработка нормативных требований, касающихся методологии испытаний и количественного определения параметров процесса биоразложения материалов.

В данном разделе систематизированы данные информационного поиска по методам оценки биоразлагаемости БПМ с целью выбора методологии, отвечающей критериям быстроты, надежности, адекватности результатов реальным условиям биоутилизации полимерных отходов.

Методы оценки биоразлагаемости разделяются по следующим классификационным признакам (рис. 1.6):

- условия проведения испытаний – *лабораторные и натурные* (в естественных условиях);
- продолжительность – *длительные и экспресс-методы*;
- уровень регламентации – *стандартные и нестандартные*;
- определяемый параметр биоразлагаемости – предусматривающий *исследование кинетики изменения характеристик БПМ* (биообрастания, массы, деформационно-прочностных показателей, степени дегратации макро-, микро- и молекулярной структуры образцов, молекулярно-массового распределения полимерного связующего и др.) либо *состава и свойств биологической системы*, в которой протекает биодеструкция (дыхательной активности, кислотности, химического и микробиологического состава почвы или другой биологической среды и т. п.).

Наиболее общим критерием классификации являются *условия проведения испытаний БПМ на биоразлагаемость*: лабораторные или естественные. Ниже приведены описания некоторых лабораторных и натуральных методов, которые объединены в группы по принципу адекватности экспериментальных подходов и условий испытаний либо определяемому параметру биоразлагаемости БПМ.

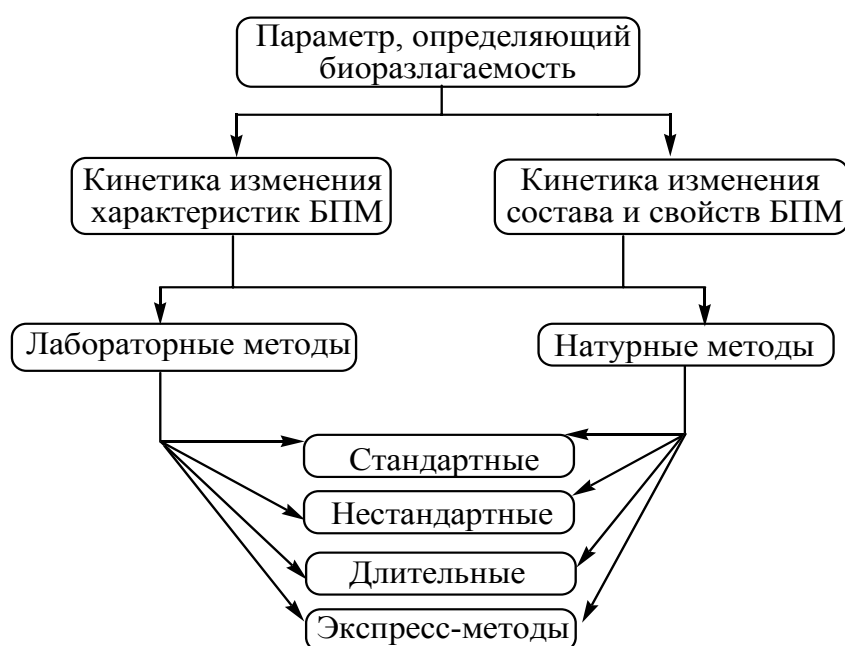


Рис. 1.6. Классификация методов оценки биоразлагаемости полимерных материалов

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ

Испытание на грибостойкость. Полимерные образцы заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для развития грибов. Грибостойкость количественно характеризуют по визуальным признакам развития грибов на поверхности образцов через заданный промежуток времени. С использованием 6-балльной шкалы и тарифовочной таблицы делают заключение о свойствах материала: 1) стоек к воздействию микроскопических грибов; 2) содержит питательные вещества в количестве, обеспечивающем их незначительное развитие; 3) провоцирует интенсивный рост грибов. К недостаткам метода относятся его длительность (время инкубирования до 30 сут) и экспериментальные трудности обнаружения биомассы на начальных стадиях роста грибов, когда ее количество на поверхности образцов достигает лишь нескольких миллиграммов на сантиметр квадратный.

Грибостойкость полимерных материалов удобно оценивать количественным показателем:

$$K = L_0 / L_k,$$

где L_0 и L_k – продолжительность развития спор до момента появления стадии ветвления на исследуемом и контрольном (склонном к биодеструкции) образцах соответственно. Коэффициент K может изменяться в пределах от нуля до единицы. Чем он выше, тем сильнее выражена способность тестируемого материала к биодеструкции.

Оценка газовыделения. Метод Штурма базируется на изучении кинетики выделения CO_2 из системы, содержащей погруженный в суспензию микроорганизмов-деструкторов образец испытуемого БПМ. В качестве поглотителя CO_2 используют $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Недостатки метода – низкая воспроизводимость, невозможность оценки воздействия на материал сложных ассоциаций микроорганизмов и биологических сред, моделирующих естественные условия, длительность испытаний.

Метод определения дыхательной активности почвы предусматривает выдержку полимерного образца в водной суспензии почвы и регистрацию кинетических кривых выделения CO_2 почвенными микроорганизмами. В контрольном опыте исследуют почвенную суспензию, не содержащую полимер. Повышение в присутствии полимерного образца интенсивности выделения CO_2 указывает на доступность полимера для почвенного микробного сообщества, вызывающего его биодеструкцию. Количество выделяющегося газа измеряют, например, хроматографически. Преимуществами метода являются простота и надежность.

Метод, обозначаемый в английской транскрипции аббревиатурой *MSFB*, регламентирует использование установки из 12 реакторов, снабженных неподвижными полками с помещенным на них компостным субстратом. Последний смешивают с БПМ и регистрируют кинетические кривые выделения CO_2 и O_2 , по которым оценивают скорость биодеструкции материала. Метод отличается длительностью и трудоемкостью. Так, по результатам данного метода, 65%-ная степень деструкции образцов на основе полигидроксibuтирата достигается за 17 дней.

Имитация естественных почвенных условий. Образцы БПМ помещают в почву определенного биохимического состава, температуры и влажности. Последние два параметра поддерживают постоянными в течение опыта. Скорость биодеструкции образцов оценивают по динамике изменения во времени их массы, физико-механических, молекулярных, микро- и макроструктурных характеристик, а также состава почвы – кислотности, удельного содержания микроорганизмов и др.

Инкубирование с микроорганизмами. Образцы БПМ инкубируют с микроорганизмами-деструкторами, подвергая УФ-облучению для ускорения деструкции. Обычно расщепление материала на начальных сроках инкубации идет с ускорением, а затем замедляется. Биодеструкция сопровождается уменьшением массы образцов и изменением молекулярной массы полимера. Эти параметры являются оценочными. Так, в ходе эксперимента с одной из марок полиамидного материала через 40 сут испытаний его молекулярная масса снизилась с 32 до 6,5 кДа, а через 67 сут – до 4,2 кДа. Инкубирование с микроорганизмами в течение трех лет образцов ПЭ показало потерю массы последних лишь на 0,5%.

Компостирование. Эти методы регламентируются рядом стандартов, в частности немецкими стандартами D 5338-98el, D 5509-96, D 5988-96. Компост является чрезвычайно активной биологической средой, он обычно содержит более 2000 видов бактерий и не менее 50 видов грибов. Сущность метода заключается в экспозиции образцов БПМ в компосте, полученном из муниципальных твердых отходов, и регистрации количества выделяющегося CO_2 . Наряду с этим изучают влияние продуктов деградации БПМ на ценность и качество компоста (стандарт D 6400-99el).

Группой по разработке пластмасс (Plastics Project Group), входящей в состав Международной ассоциации по исследованию процессов биоразложения – IBRG (International Biodeterioration Research Group), разработан стандарт ИСО 846, согласно которому образцы БПМ подвергают избирательному воздействию определенных штаммов бактерий и грибов или микробиологически активного грунта при определенных температурно-влажностных условиях. После заданного времени экспозиции оценивают степень микробиологического повреждения образцов (визуально, по 5-балльной системе), а также относительное изменение их массы или других физических свойств. Указанный стандарт включает методические положения стандартов ИСО 291, МЭК 68-2-10. Метод применим для непористых изделий из пластмасс с ровной поверхностью.

Компост используется как активная биологическая среда и в методе MSFB, который был описан ранее.

Радиоизотопный метод. Полимерные пластики заражают суспензией микроскопических грибов, выдерживают в атмосфере паров тритиевой воды и фиксируют накопление трития в образцах по интенсивности их радиоизлучения, измеряемой с помощью

жидкостного сцинтиллятного счетчика. По приросту интенсивности рассчитывают увеличение сухой биомассы на единицу поверхности образца. Результаты можно получить уже через 30 ч.

Метод отрыва при центрифугировании. Биоразложение начинается с адгезионного закрепления на поверхности биоразлагаемого полимерного материала микробных клеток, которые выделяют экзоферменты, разрушающие материал. Количественные параметры адгезии клеток микроорганизмов на полимере являются определяющими для прогнозирования скорости биообращения и биодеструкции БПМ. Таким параметром служит, в частности, сила адгезии, которую измеряют методом отрыва при центрифугировании. Суспензию клеток микроорганизмов наносят на поверхность полимерной пленки и инкубируют в течение заданного времени. Затем образцы пленок закрепляют на металлических пластинах и центрифугируют в поле нарастающих центробежных сил, действующих перпендикулярно к поверхности пленок. Под микроскопом считают количество клеток, оторвавшихся от пленочных образцов и перешедших в объем центрифужного стакана, заполненного дистиллированной водой. Несмотря на высокую скорость получения результатов, подготовка экспериментов и вычисления достаточно трудоемки.

Биоиндикаторные и спектральные методы. Биolumинесцентный метод основан на определении биомассы с использованием индикаторной ферментативной хемилюминесцентной реакции люциферин-люциферазной системы светляков. Интенсивность свечения индикатора прямо пропорциональна концентрации динатриевой соли аденозинтрифосфата (АТФ) в исследуемом образце. В свою очередь, концентрация АТФ симбатна количеству живых клеток: содержание АТФ во всех типах клеток примерно одинаково и составляет 1–10 мг/г сухой массы. Кинетические параметры роста микроорганизмов на поверхности полимерного образца, характеризующие его биостойкость, определяют по изменению во времени поверхностной концентрации АТФ. Из выросшей на образец биомассы готовят АТФ-содержащий экстракт и измеряют интенсивность его люминесценции в присутствии индикатора.

ИК-спектроскопия дает информацию о накоплении биомассы по характерным для функциональных групп белковых соединений спектральным полосам поглощения.

Флуоресцентный метод позволяет получать спектры флуоресценции белковых веществ с типичной для ароматических аминокислот

кислот полосой, а также определять присутствие в исследуемой пробе карбоновых кислот.

Альтернативным методом обнаружения содержащихся в биомассе карбоновых кислот является *индикаторная тонкослойная хроматография*. Пробу обрабатывают бромкрезоловым зеленым и регистрируют хроматограмму с фронтом подъема пятен желтого цвета, характерным для соединений карбоновых кислот с индикатором.

Органические кислоты определяют также *методом газожидкостной хроматографии*. Наличие в образце ферментов устанавливают, вовлекая их в соответствующие биохимические реакции.

Электретно-термический анализ (ЭТА). Оригинальный метод исследования кинетики и механизма биодеструкции композитных БПМ с помощью ЭТА был разработан в Институте механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси. Метод ЭТА, традиционно предназначенный для изучения электрической поляризации диэлектриков, впервые был применен для исследования биодеструкции композита, состоящего из синтетического (ПЭ) и биоразлагаемого (крахмал) полимеров.

Предпосылкой применения метода является то, что компоненты композитных БПМ относятся к классу диэлектриков, технологическая переработка которых сопровождается образованием электрически неоднородных структур вследствие разрыва макромолекул, присоединения к ним полярных фрагментов, захвата структурными ловушками свободных носителей заряда и т. п. Электрическая поляризация многокомпонентных диэлектриков в значительной мере происходит по механизму Максвелла – Вагнера, т. е. большинство свободных носителей заряда локализуется на границах раздела фаз, различающихся по электропроводности. В связи с этим специфической особенностью, естественно присущей полимерным композитам, является наличие носителей зарядов, захваченных ловушками в области структурных дефектов композита. Для таких материалов характерны индивидуальные спектры термостимулированных токов. Они возникают в полимерном образце вследствие инициируемых нагреванием разупорядочения диполей, освобождения из структурных ловушек носителей зарядов и их движения.

Биоразложение композитов сопровождается деградацией их структуры, что приводит к перераспределению носителей заряда

в ловушках. В частности, обнаружено, что при экспозиции в верхних слоях почвы БПМ, состоящих из крахмала и ПЭ, характерные пики в спектрах ТСТ-композитов сначала сдвигаются по температурной шкале, изменяются по интенсивности и в конце концов практически полностью вырождаются. Это касается пика отрицательного тока с максимумом при 45°C, отвечающего за релаксационные переходы в крахмале; отрицательного плато при 70–90°C, связанного с десорбцией воды, удерживаемой компонентами композита; а также пика при 109°C, соответствующего температуре плавления ПЭ и обусловленного дезориентацией диполей при тепловом разрушении его кристаллической структуры в процессе ЭТА. Очевидно, указанные изменения в спектрах ТСТ-композитов можно объяснить их деградацией вследствие утилизации почвенными бактериями частиц крахмала, окисления и биодеструкции ПЭ-связующего.

Преимуществами лабораторных методов исследования биоразлагаемости БПМ являются: возможность варьировать в заданном направлении биохимический состав среды, температуру, влажность и другие условия испытаний образцов; изучать способность отдельных штаммов микроорганизмов к утилизации полимерных материалов и целенаправленно подбирать наиболее активные микробные ассоциации (в частности, для изготовления специальных биокомпостов); использовать для оценочных опытов самый простой и быстрый методический подход. Вместе с тем лабораторные методы не всегда позволяют моделировать комплекс эндо- и экзогенных факторов, определяющих процесс биодеструкции полимерного материала в естественной среде. Для этого проводят натурные испытания БПМ.

НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Испытание на микробиологическую стойкость. Микробиологическую стойкость образцов БПМ оценивают по биообращению (плесневыми грибами, бактериями, ктиномицетами). Образцы располагают на стендах, установленных на микологических площадках, на срок не менее 18 месяцев. По окончании испытаний образцы осматривают невооруженным глазом и под микроскопом. Определяют отношение поверхности, покрытой микроорганизмами, к общей площади поверхности образца в процентах.

Тест при закапывании в почву (*Burial test*). О скорости биодеструкции материалов судят по изменению их внешнего вида после воздействия почвы определенной активности через заданные промежутки времени (2, 4, 6 и 12 месяцев). Недостатки метода – длительность испытаний и субъективность визуальной оценки степени биодеструкции полимера, которую не подтверждают другими количественными параметрами.

В соответствии с ГОСТ 9.060–75 образцы помещают в почву с заданной биохимической активностью на различные временные периоды с учетом смены времен года. Скорость биодеструкции оценивают по изменению массы, физико-механических, молекулярных и структурных характеристик образцов, а также по изменению состава почвы – кислотности, удельного содержания микроорганизмов и др. Немецкие стандарты D 3083 и D 5247–92, регламентирующие методы определения физико-механических свойств (молекулярной массы, прочности и удлинения) материалов, экспонированных в почве в течение 90 дней, позволяют комплексно исследовать способность полимерных материалов к биоразложению.

Натурные методы, несмотря на их длительность и трудоемкость, позволяют получить наиболее достоверные данные о кинетике и механизме биодеструкции БПМ, так как в этом случае условия испытаний максимально приближены к реальным условиям утилизации твердых полимерных отходов. Сложность интерпретации результатов натурных испытаний состоит в том, что в естественной среде происходит непрерывное изменение ее химического и микробиологического состава, температуры, влажности, кислотности, условий аэрирования и т. п.

Таким образом, существует широкий спектр лабораторных и натурных методов исследования биоразлагаемости БПМ, которые имеют различные длительность, уровень регламентации, условия проведения испытаний и определяемые показатели. Наиболее продуктивным, очевидно, следует считать комплексный подход к изучению биодеструкции полимерных материалов. Для определения достоверных кинетических параметров и выяснения механизма этого процесса необходим сравнительный анализ результатов ряда независимых физико-химических, биохимических, микробиологических экспериментов, реализуемых как в лабораторных, так и в естественных условиях.

Раздел 2

ПРИРОДНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы во всем мире все более активно развивается направление получения биополимеров на основе воспроизводимого растительного и животного сырья. Главными сырьевыми источниками для производства изделий из полимеров, способных к последующему регулируемому биоразложению в природе, являются молочная кислота, гидроксиалканоаты, хитин, хитозан, производные целлюлозы, крахмала и др. Под воздействием микроорганизмов, воды и почвы эти полимеры разлагаются главным образом на углекислый газ и воду.

Одно из важнейших преимуществ применения биополимеров взамен синтетических – возможность использования в качестве сырья постоянно воспроизводимых в природе веществ и продуктов, в отличие от нефти, угля и газа, имеющих ограниченные запасы в природе.

2.1. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УГЛЕВОДЫ

Молекулы высокомолекулярных углеводов построены из остатков моносахаридов и не содержат никаких компонентов неуглеводного характера. Их общее название – полисахариды. Полисахариды – одна из важнейших групп биополимеров. Они широко распространены в животном мире, в растениях и микроорганизмах. В организмах они выполняют различные функции. Их общая формула: $C_nH_{2m}O_m$. Полисахариды относят к конденсационным полимерам. Считают, что они образованы из моносахаридов и их производных: уроновых кислот, аминсахаров с отщеплением воды. Например, из гексоз полисахариды образуются по уравнению



Число моносахаридных звеньев в различных полисахаридах колеблется в широких пределах. Их молекулярная масса составляет от нескольких тысяч до миллионов. Молекулярная масса полисахаридов определяется обычными физико-химическими мето-

дами, теми же, которые используют и в химии высокомолекулярных соединений.

Химический метод основан на определении восстановленного концевой остатка полисахарида. Использование этого метода позволяет определить среднечисловые и среднемассовые молекулярные массы (ММ).

В зависимости от моносахаридного состава полисахариды делятся:

а) на гомополисахариды – полимеры, которые состоят из остатков только одного моносахарида, например из глюкозы (глюканы, крахмал, целлюлоза, декстран, ламиноран), манозы (мананы), галактозы (галактаны), фруктозы (фруктаны);

б) гетерополисахариды – это сополимеры, в состав которых входят различные моносахариды, например глюкоза и маноза, галактоза и маноза (галактомананы) или несколько моносахаридов (камеди растений).

в) полисахариды – в их составе обнаружено свыше 20 различных моносахаридов. Наиболее распространены гексозы (глюкоза, галактоза, маноза, фруктоза), пентозы (ксилоза и арабиноза), аминосакхара (глюкозамин, галактозамин), дезоксисакхара (рамноза), уроновые кислоты (глюкуроновая, галатуриновая, мануриновая, дуриновая). Особенно сложен состав полисахаридов микроорганизмов. Большинство моносахаридов, которые входят в состав полисахаридов в соответствии с конфигурацией их циклической формы можно разделить на 3 группы: Д-глюкозы, Д-манозы, Д-галактозы. Производные остальных 5 типов альдогексоз в полисахаридах почти не встречаются.

Направление по использованию природных полимеров – полисахаридов, белков для изготовления биоразлагаемых пластиков интересно прежде всего тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и, можно сказать, не ограничены. Основная задача исследователей – это разработка композиционных биodeградируемых материалов, обеспечивающих необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Строение и свойства полисахаридов. Полисахариды – высокомолекулярные соединения, построенные из элементарных звеньев моносахаридов, совмещенных между собой гликозидными (ацетальными) связями. Этот класс биополимеров относится к числу

наиболее распространенных в природе органических соединений. Из полисахаридов, в частности, состоят клеточные стенки морских водорослей (содержание полисахаридов нередко составляет до 80% сухой массы этих растений). Возможность образования такими водорослевыми полисахаридами, как альгиновая кислота (основной компонент клеточной стенки бурых водорослей) и агар (смесь полисахаридов, выделяемая из красных водорослей), вязких концентрированных растворов и гелей (студней) является причиной их широкого применения в пищевой и текстильной промышленности, медицине и биотехнологии.

Моносахаридные компоненты входят в состав полисахаридов в пиранозной форме (реже в фуранозной). Полисахариды построены по типу гликозидов. Мономеры в них соединены гликозидными связями. Эти связи в зависимости от конфигурации полуацетального гидроксида в моносахариде могут быть α -гликозидными (например, α -гликозидные связи в крахмале) и β -гликозидными (например, β -гликозидные связи в целлюлозе). В зависимости от положения спиртового гидроксила, принимающего участие в гликозидной связи, различают 1,4-, 1,6-, 1,3-связи. Остатки моносахаридов в макромолекуле полисахаридов могут раскладываться в виде длинной цепи (линейные полисахариды, например амилоза) либо в виде разветвленной цепи (разветвленные, или ветвистые, полисахариды, например амилопектин или гликоген):

Моносахариды могут реагировать как бифункциональные (в этом случае образуются линейные цепи полисахаридов), а также полифункциональные мономеры. Это приводит к образованию разветвленных цепей полисахаридов. Неразветвленная полисахаридная цепь может быть замкнутой. Для изображения сложных молекул полисахаридов обычно пользуются условными формулами, применяя условные сокращения для обозначения остатков моносахаридов.

Полисахариды – бесцветные, аморфные вещества, обычно делятся на растворимые и нерастворимые в воде. К нерастворимым относятся большинство полисахаридов, которые в организмах выполняют роль конструктивного материала. Полисахариды, растворимые в воде, включают большинство полисахаридов, являющихся запасным веществом в растениях и у животных. Эти полисахариды легко набухают в воде и образуют в ней вязкие коллоидные растворы. Химические свойства полисахаридов обусловлены наличием

большого числа остатков моносахаридов и одной свободной альдегидной группы в концевой цепи. Восстанавливающие свойства полисахаридов проявляются очень слабо. Гидролиз полисахаридов (гликозидных связей в них) идет под влиянием кислот и специфических ферментов. Свободные гидроксильные группы полисахаридов ацелируются и алкилируются.

При окислении полисахаридов йодной кислотой циклы моносахаридных компонентов, содержащих смежные гидроксиды, разрываются с образованием альдегидных группировок. Для установления их структуры используются общие методы исследования углеводов.

Биологическое значение. Полисахариды выполняют в организме весьма важные функции. По биологическим функциям полисахариды делятся на конструктивные (целлюлоза и хитин), запасные, или энергетические (крахмал, гликоген, эримурал), и физиологически активные (гепарин, полисахариды веществ группы крови). Многие полисахариды обладают высокой биологической активностью, например гетерополисахарид гепарин является сильным коагулятором крови, влияет на липидный обмен. Геалуроновая кислота участвует в минеральном обмене и регулирует проницаемость тканей. Большинство полисахаридов обладает иммунными свойствами. Особенно большое значение имеют полисахариды, которые входят в состав смешанных биополимеров, например полисахариды группы крови. Полисахариды – основные источники углеводов в питании.

2.2. КРАХМАЛ

Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. В промышленных масштабах его получают из картофеля, кукурузы, пшеницы, риса.

Выбор крахмала в качестве основы для создания композиционных полимерных материалов обусловлен рядом причин:

- доступностью и практически неисчерпаемой сырьевой базой;
- наличием таких полезных свойств, которые отсутствуют у синтетических полимеров (повышенная гидрофильность, устойчивость к действию органических растворителей, легкость

биохимического разложения, большая поглощающая способность по отношению к некоторым реагентам);

– возможностью синтеза производных крахмала.

Крахмал – уникальный углеводород. Короткие ответвления цепей амилопектина образуют геликоидальные структуры, которые могут кристаллизоваться. Гранулы крахмала проявляют гидрофильные свойства, формируют прочные ассоциаты благодаря проявлению водородных связей между гидроксильными группами на поверхности гранул. Для придания термопластичности материалу кристаллическая структура должна быть разрушена путем воздействия давления, тепла, механических факторов, введения пластификаторов (воды, глицерина, полиолов).

Химически модифицированный крахмал представляет собой крахмал с замещенными гидрофильными группами на эфирные группы самого разнообразного состава. Пластики с высоким содержанием нативного крахмала гидрофильны, проявляют способность к дезинтеграции при незначительном контакте с водой. Химическая модификация крахмала приводит к изменению гидрофильных, реологических, физических и химических свойств. Поперечное сшивание за счет взаимодействия гидроксильных групп также относится к реакции химической модификации крахмала, которое предотвращает сильное набухание гранул крахмала при желатинизации.

Химически модифицированный крахмал можно использовать для изготовления различных изделий. На рынке предлагаются сополимеры крахмала, композиты на основе крахмала в качестве термопластичных материалов.

При нагревании крахмала выше температуры стеклования и плавления в присутствии пластификаторов эндотермические переходы заменяются экзотермическими. При введении кремнезема данные системы образуют нанокомпозиты. Содержание воды в таком «термопластично перерабатываемом крахмале» должно быть менее 10%.

Крахмал деструктурирован в композитах с синтетическими полимерами (полиэтиленом, поливиниловым спиртом). Содержание крахмала вместе с пластификатором в таких системах может быть около 40%. Структура композита состоит из трех фаз: деструктурированный крахмал, синтетический полимер, зона «проникновения», характеризующаяся сильным взаимодействием

между двумя предыдущими фазами. Проявляются хорошие для упаковочных целей физико-механические свойства, однако остается спорным вопрос о биоразлагаемости таких материалов.

Композиты, содержащие крахмал и поливиниловый спирт, могут образовывать различные морфологические структуры (в зависимости от степени гидрофильности синтетического сополимера) и проявлять свойства, зависящие от условий производства, вида крахмала и состава сополимера.

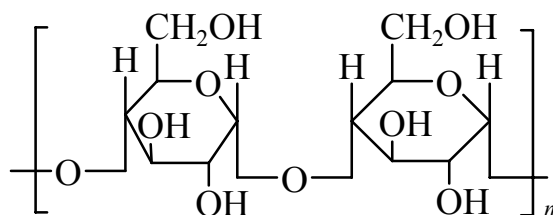
Применяются в основном композиты крахмала и алифатических полиэфиров. Известно, что алифатические полиэфиры (полилактид и его сополимеры) с низкой температурой плавления очень трудны для переработки традиционными способами.

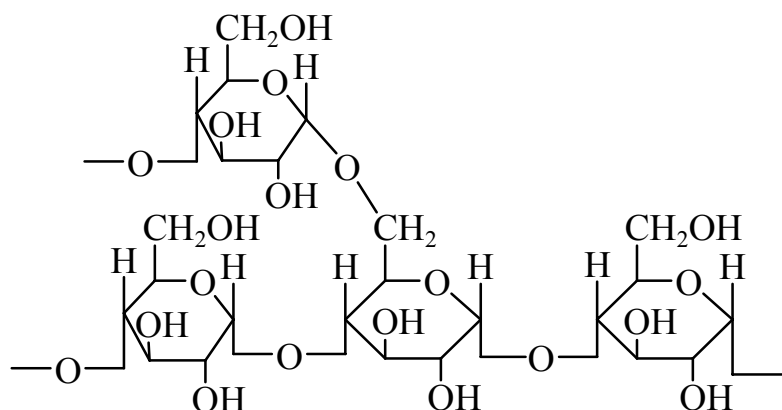
В системы вводят комплексообразующие агенты (дезоксисукцинаты, эпоксиды, слоистые органосиликаты), приводящие к образованию двух видов надмолекулярных структур: капельновидной и слоистой. Наличие двух структур и большого количества производных данной системы объясняет широкий спектр механических, химических, реологических свойств материалов, обладающих на этой основе разными сроками биоразложения.

Таким образом, используя материалы на основе крахмала, можно, например, предложить оригинальные решения по упаковке пищевой продукции как с технологической, так и экологической точки зрения.

Химическое строение и свойства крахмала. Крахмал – главный резервный полисахарид растений. Он накапливается в виде зерен в клетках семян, луковиц, клубней, а также в листьях и стеблях. Бесцветное аморфное вещество, не растворяется в холодной воде, диэтиловом эфире, этаноле, в горячей воде образует клейстер. Температура разрушения от 180 до 210°C. В зернах крахмала содержатся 98–99,5% полисахаридов и 0,5–2% неуглеводных компонентов (таких как липиды, белки, зольные элементы).

Крахмал представляет собой смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов:





Амилоза построена из остатков α-D-глюкопиранозы с 1,4-гликозидными связями. В зависимости от вида растения молекулярная масса амилозы колеблется от 150 тыс. (рисовый, кукурузный крахмал) до 500 тыс. (картофельный крахмал). Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1,6-связями. Молекулярная масса не превышает 120. В структуре амилопектина различают центральную цепь с количеством звеньев более 60, несущую остаток глюкозы со свободной восстанавливающей группой (альдегидной), короткие цепи из 15–20 остатков (S-цепи), расположенные на периферии молекулы и внутри нее, и длинные (около 45 звеньев) L-цепи. По строению амилопектин близок к гликогену (основному запасному полисахариду грибов и животных). В воде амилопектин, так же как амилоза, образует мицеллярные растворы.

Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития. В среднем крахмал содержит 15–25% амилозы и 75–86% амилопектина; в результате селекции выделены сорта растений, крахмал которых обогащен одним из полисахаридов.

В обычных условиях крахмал образует по гидроксильным группам простые или сложные эфиры и окисляется солями йодной кислоты. Действие некоторых реагентов (формальдегида, фосфорной кислоты и эпихлоргидрина) приводит к образованию производных крахмала, содержащих поперечные сшивки. С йодом и полярными органическими веществами крахмал образует включения (клатраты). Такие соединения с йодом окрашены в характерные цвета: синий для амилозы и красный для амилопектина. Молекулы амилозы в этих комплексах образуют вокруг

молекулы йода спираль, каждый виток которой содержит 6 остатков глюкозы.

При термической обработке сухого крахмала (300°C), γ -облучении, кислотном или ферментативном гидролизе получают продукты его частичного расщепления – различные декстрины. Известны многочисленные ферменты, катализирующие гидролиз крахмала (амилазы). Избирательный гидролиз α -1,6-гликозидных связей в крахмале может быть осуществлен под действием изоамилазы и пуллулаказы. При действии трансглюкозилаз некоторых бактерий крахмал превращается в циклические олигосахариды – циклоамилозы (циклодекстрины). Количественно крахмал и его компоненты определяют гравиметрическим способом (осаждение йодом), амперометрическим и потенциометрическим титрованием, спектрофотометрическим способом (комплексы с йодом), а также с помощью кислотного и ферментативного гидролиза. В последних случаях образующуюся глюкозу определяют химическими или ферментативными методами.

Биосинтез крахмала в растениях осуществляется глюкозилтрансферазами, переносящими остатки глюкозы от молекул нуклеозиддифосфатглюкозы на растущие цепи с образованием α -1,4-связей, и ветвящим ферментом, перестраивающим линейные цепи в разветвленные. Крахмал, накапливающийся в листьях, быстро превращается в сахарозу, которая переходит из листьев в семена, клубни и луковицы, где сахароза снова превращается в крахмал, откладывающийся на длительное хранение.

Расщепление крахмала в растениях осуществляется под действием фосфорилаз (фосфоролиз крахмала) и гидролитических ферментов. Потребности человека в углеводах покрываются главным образом крахмалом, содержащимся в растительной пище – хлебе, картофеле, крупах и т. п.

В промышленном масштабе крахмал получают главным образом из картофеля и кукурузы, в меньшей степени – из риса, пшеницы, батата, саговой пальмы, сорго и других растений. Из измельченного сырья после вымывания крахмала водой, отделения отходов и осаждения крахмала из промывной жидкости (крахмального молока) на центрифуге получают сырой крахмал с влажностью до 36%; после очистки от белков, липидов и других веществ его обезвоживают и сушат до влажности 20% (чистый крахмал).

Крахмал применяют в пищевой промышленности в качестве загустителей и желирующих средств; в биотехнологии – для производства патоки, различных декстринов (мальтина, циклоамилозы) и глюкозы; в бродильной промышленности – в качестве сырья для производства этилового и бутилового спиртов, ацетона, глюконовой, лимонной и молочной кислот, глицерина и др. Крахмал применяют также в качестве клеев, в микробиологических средах при производстве ферментов, антибиотиков, витаминов и других биопрепаратов; используют для шлихтования тканей и бумаги; изготовления амилозных полимерных пленок, легко поддающихся биодеградации. Применяют также модифицированный крахмал, который получают соответствующей технологической или химической обработкой чистого крахмала. Так, частично гидролизированный, окисленный гипохлоритом, сшитый фосфорной кислотой (фосфатный) и быстронабухающий крахмал используют в пищевой и фармацевтической промышленности; ацетилованный – при производстве пленок и волокон; гидроксипропилированный – в текстильной и бумажной промышленности; алкилпроизводные крахмала – в качестве клеев и пластификаторов. Объем мирового производства крахмала составляет около 20 млн. т/год.

Применение крахмала как компонента биоразлагаемых полимерных материалов. Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой пленки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы: глицерин или полиоксиэтиленгликоль. При этом отмечается, что с увеличением содержания крахмала хрупкость пленки увеличивается.

Из композиции, содержащей наряду с крахмалом амилозу и незначительное количество слабых кислот, экструзией получают листы, из которых формованием с раздувом изготавливаются изделия для упаковки.

Переработку композиций, содержащих смесь высокоамилозного и обычного крахмала, пластифицированных глицерином, мочевиной и полиэтиленгликолем с молекулярной массой более 3000, осуществляют на двухшнековом экструдере. Затем из гранул экструдированной пленки в виде рукава со степенью раздува 3,0, усадкой 14% и прочностью 10 МПа. Получаемые компостируемые, биоразлагаемые пленки используют в сельском хозяйстве и для упаковки.

С целью снижения себестоимости биоразлагаемых материалов бытового назначения (упаковка, пленка для мульчирования в агротехнике, пакеты для мусора) рекомендуется использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом, тальком и другими веществами.

Вспененные листы, разовую посуду получают из композиции, содержащей гранулированный крахмал и водный раствор поливинилового спирта. Лучшие показатели: прочность, гибкость и водостойкость получены на композициях, содержащих 10–30% поливинилового спирта. Респирометрическое изучение поведения композиции в почве показало, что смесь быстро разлагается за одну неделю.

Несмотря на то, что сам крахмал биоразлагаем, все же для ускорения биodeградации и получения изделий с заданными свойствами в композицию наряду с крахмалом вводят и полимеры на основе полиэфира. Например, вспененные изделия для упаковки предлагается получать на основе двух компонентов: крахмала и полиэфира гидроксикарбоновых кислот.

Пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40°C в течение семи суток.

Водостойкие композиции без ухудшения биоразлагаемости получают из смеси эфиров крахмала и полиоксиалкиленгликоля, в которой часть полиэтиленгликоля заменяют полиоксибутиратом с молекулярной массой 1000–10 000. Биоразлагаемые подгузники, гигиенические подушечки, хорошо впитывающие жидкость, получают на основе гидрофильной композиции, содержащей деструктурированный крахмал, пропитанный сополимером этилена с виниловым спиртом и алифатическими полиэфирами. Пленка на основе такого материала обладает высокой прочностью, сохраняет свойства при температуре 50°C в течение 3 месяцев. Такая пленка используется в сельском хозяйстве для мульчирования и при упаковке пищевых продуктов.

Наряду с проведением научно-поисковых работ по созданию композиций и применению крахмалосодержащих биоразлагаемых пластиков в быту, отдельные фирмы перешли к практическому использованию таких материалов.

На основе крахмала фирма Biotec GmbH производит компостируемые пластические массы для различных областей применения:

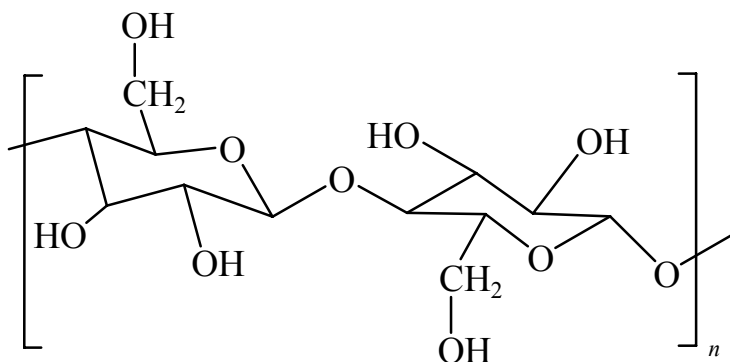
- литевой биопласт в виде гранул для литья изделий разового назначения;
- пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов;
- гранулы для получения компостируемых раздувных и плоских пленок.

Высокая экологичность и способность разлагаться в компосте при 30°C в течение 2 месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада делает перспективным применение таких материалов в быту.

В рамках программы по охране окружающей среды чешская фирма Fatra совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала разлагающуюся при компостировании упаковочную пленку марки Eсо-fol на основе крахмала с полиолефином. Использование недорогих компонентов позволило получить готовую пленку по цене около 3,4 евро за 1 кг). Такая пленка в условиях компостирования разлагается за 3–4 месяца.

2.3. ЦЕЛЛЮЛОЗА

Целлюлоза, или клетчатка, – это природный полимер полисахарид, принадлежащий к классу углеводов. Макромолекула целлюлозы построена из многократно повторяющихся структурных звеньев – остатков β-глюкозы ($C_6H_{10}O_5$)_n и имеет следующее строение:



Коэффициент полимеризации у целлюлозы различного происхождения различен. Так, у древесной целлюлозы он приблизительно равен 3000, у хлопковой – 12 000, у льняной 36 000. Этим и объясняется большая прочность хлопкового и льняного волокон по сравнению с волокнами древесной целлюлозы.

Главный источник получения целлюлозы – древесина. Древесиной называется внутренняя часть деревьев, лежащая под корой и составляющая основную растительную ткань, из которой образуется ствол дерева.

Каждое растительное волокно, например хлопковое, льняное, древесное и другие, – это одна клетка, оболочка которой состоит в основном из целлюлозы. Внутри волокна имеется канал – капилляр, доступный для проникновения воздуха и влаги. Технические волокна целлюлозы имеют длину в среднем 2,5–3 мм (ель, сосна, береза, тополь) и 20–25 мм (лен, хлопок, пенька) при диаметре 25 мкм.

Целлюлозное растительное волокно имеет фибриллярное строение. Фибриллы – это нитевидные, элементарные волокна – пачки молекул целлюлозы, прочно соединенные между собой водородными связями, длиной 50 мкм и диаметром 0,1–0,4 мкм. Вероятнее всего, что целлюлоза образует упорядоченную систему нитей – фибрилл, расположенных более плотно вокруг внутреннего канала (капилляра) волокна и более свободно в наружных его слоях. В промежутках между фибриллами находятся ге-мицеллюлозы и лигнин, причем содержание их увеличивается от внутренних слоев клеточной стенки к наружным. Межклеточные пространства целлюлозы заполнены преимущественно лигнином.

Целлюлозные волокна отличаются белизной, гибкостью, прочностью, упругоэластичностью, т. е. способностью обратимо деформироваться без разрушения даже при больших механических напряжениях, нерастворимостью в воде и органических растворителях, неплавкостью.

Целлюлоза выдерживает нагрев до 150°C без разрушения; при более высокой температуре наблюдается деполимеризация целлюлозы и связанная с этим потеря прочности, а при 270°C и выше начинается термическое разложение с выделением продуктов распада: уксусной кислоты, метилового спирта, кетонов, в остатке – дегтя и угля.

Химическая модификация целлюлозы и применение ее производных. Целлюлоза нерастворима в доступных растворителях и нетермопластична (температура размягчения выше температуры разложения). Она не может перерабатываться в изделия из раствора или расплава. Поэтому важное значение имеют термопластичные и растворимые производные целлюлозы, получаемые при ее химической модификации.

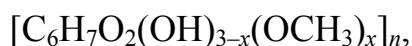
С помощью реакций по ОН-группам (3 спиртовых гидроксила) в каждом элементарном моносахаридном звене получают производные целлюлозы, главным образом простые и сложные эфиры, которые наиболее важны в практическом отношении и лучше изучены. Эти полимерные материалы используются в производстве:

- искусственных волокон;
- пластмасс;
- пленок;
- лакокрасочных материалов;
- бездымного пороха, взрывчатки, твердых ракетных топлив.

Щелочная целлюлоза получается воздействием на целлюлозу раствора едкого натра. При этом атомы водорода спиртовых гидроксильных групп частично или полностью заменяются атомами натрия. Щелочная целлюлоза, не теряя своего волокнистого строения, отличается повышенной химической активностью, что используется при получении простых эфиров целлюлозы, например карбоксиметилцеллюлозы.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – это простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Промышленный способ изготовления карбоксиметилцеллюлозы основан на взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой.

Метилцеллюлоза (простой метиловый эфир целлюлозы) образуется при действии хлорметана на целлюлозу, предварительно обработанную водным раствором щелочи (щелочную целлюлозу). В зависимости от условий реакции могут быть получены производные, содержащие от 1 до 3 метоксильных групп OCH_3 :



где $x = 1-3$.

Полимер растворим в холодной воде и органических растворителях; способен легко воспламеняться.

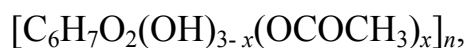
Метилцеллюлоза используется при изготовлении пленок (в том числе водорастворимой упаковочной пленки для гранулированных удобрений), различных клеев (для кожи, бумаги, обоев, пенопластов и др.), карандашей (как добавка, связывающая и пластифицирующая карандашную массу), в производстве мелованной, жиро- и маслонепроницаемой бумаги. Применяется в качестве эмульгатора и стабилизатора красок, кремов, шампуней. В фармацевтической и пищевой промышленности используется

для капсулирования таблеток и пилюль, как безжировая основа мазей, глазных капель, загуститель фруктовых и овощных соков, стабилизатор мороженого.

Ацетилцеллюлоза (триацетат целлюлозы) – сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты:



Этот полимер образуется при действии уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ на активированную целлюлозу. Активация целлюлозы производится для облегчения диффузии реагентов внутрь материала путем набухания целлюлозы в 95–100%-ной уксусной кислоте. При частичном омылении триацетата целлюлозы получают моно- и диацетаты:



где $x = 1-2$.

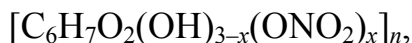
Ацетилцеллюлоза (в основном диацетат) используется в производстве ацетатного волокна, негорючей киноплёнки.

При продавливании раствора ацетата целлюлозы в ацетоне через фильтры и последующем испарении растворителя образуются тончайшие волокна. Ткани из этих волокон известны как ацетатный шелк.

Если раствор продавливать через узкие щели, то получается тонкая плёнка ацетата целлюлозы. Благодаря способности пропускать ультрафиолетовые лучи ацетатные плёнки применяют в сельском хозяйстве, особенно для укрытия парников.

Пластмассы на основе ацетилцеллюлозы используются для изготовления штурвалов самолетов и автомобилей.

Нитроцеллюлоза (нитраты целлюлозы) – сложные азотнокислые эфиры целлюлозы общей формулы



где $x = 1-3$.

Эти вещества получают при обработке целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь). В зависимости от условий проведения реакции и соотношения реагентов образуются мононитрат ($x = 1$), динитрат ($x = 2$) или тринитрат ($x = 3$) целлюлозы.

Ди- и тринитраты целлюлозы (пироксилин) используют для производства бездымного пороха, твердого ракетного топлива,

типа баллистит, для желатинизации жидких нитроэфиров в производстве динамитов и других взрывчатых веществ промышленного назначения. Нитраты целлюлозы – основа исторически первой искусственной пластмассы (целлулоида). Целлулоид ранее широко использовался для изготовления кино- и фотопленки, детских игрушек, мелких предметов быта. Его главный недостаток – легкая воспламеняемость и выделение токсичных оксидов азота при горении.

Моно- и динитраты целлюлозы (коллоксилин) применяются в медицине (коллодийная вата, коллодийный клей для перевязок).

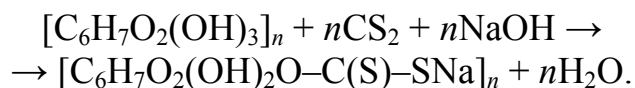
Нитраты целлюлозы входят в состав нитролаков, нитроэмалей и нитрокрасок.

На основе нитратов целлюлозы получают свыше 95% эфиро-целлюлозных лаков. В состав этилцеллюлозных лаков входят дешевые растворители (например, смесь толуола с этиловым спиртом), пластификаторы (например, эфиры фталевых кислот), а также синтетические (например, феноло-формальдегидные) или природные смолы. Назначение смол – улучшение декоративных свойств покрытий, их адгезии к подложке и увеличение содержания пленкообразующего вещества в лаке. Пленки этих лаков более эластичны, щелоче-, свето- и теплостойки, менее горючи, чем пленки нитролаков. Они выдерживают нагревание до 150°C и сохраняют гибкость при низких температурах. Используют этилцеллюлозные лаки главным образом для пропитки тканевых оплеток электрических проводов, а также для отделки бумаги. Ацетилцеллюлозные лаки образуют свето- и теплостойкие (до 200°C) негорючие покрытия с низкой адгезией к подложке и разрушающиеся в щелочах. Применение ацетилцеллюлозы в производстве лаков ограничивается ее несовместимостью со многими синтетическими и природными смолами и плохой растворимостью в доступных растворителях.

Вискозное волокно и целлофан – полимерные материалы, состоящие из практически чистой целлюлозы, но для их получения исходную целлюлозу путем химической модификации сначала превращают в растворимую форму, а затем в процессе формования регенерируют.

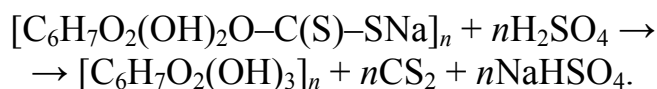
В основе модификации целлюлозы лежит реакция образования растворимой соли (ксантогената) при взаимодействии спиртовой ОН-группы с сероуглеродом CS_2 в водном растворе щелочи.

Целлюлоза, обработанная раствором щелочи, взаимодействует с сероуглеродом, образуя ксантогенат целлюлозы:



Этот продукт растворяется в щелочах с образованием вязкого коллоидного раствора, который называется вискозой.

При продавливании вискозы через фильеры в осадительную ванну с раствором кислоты происходит гидролиз ксантогената и регенерация целлюлозы в виде тонких нитей, называемых вискозным волокном.



Если вискозу продавливать через узкую щель, то целлюлоза регенерируется в виде тонкой пленки, которую после пластификации глицерином используют в качестве упаковочного материала – целлофана.

Для получения неслипающегося целлофана, обладающего пониженной паро- и влагопроницаемостью, пленку модифицируют – покрывают тонкой защитной пленкой из полиэтилена, ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида или других полимеров (дублирование), выдерживают в среде влажного воздуха и затем пропускают через ванну с эфироцеллюлозным лаком (лакирование) или обрабатывают феноло-формальдегидной смолой для снижения гигроскопичности.

Целлофан нетоксичен; применяется в качестве упаковочного материала для жирных мясо-молочных продуктов, фруктов, кондитерских изделий, товаров народного потребления, технических продуктов; в медицине целлофан – имплантируемый материал.

Вискоза применяется для производства искусственной кожи (кирза), вискозных неволокнистых изделий и прядения вискозного волокна.

Вискозу можно назвать самым натуральным искусственным волокном, потому что она представляет собой восстановленную целлюлозу, т. е. состав вискозы очень близок к составу натуральных растительных волокон. Свойства чистой вискозы больше всего напоминают свойства хлопка. Ткань приятна на ощупь, гигроскопична и воздухопроницаема.

Чистая вискоза полупрозрачная и блестящая и этим похожа на шелк. Для избавления от блеска (если он нежелателен) вискозу обрабатывают дополнительно или вводят в раствор матирующие добавки. Вискоза не накапливает статического электричества. Вискозное волокно легче, чем хлопковое, можно окрасить в любые яркие цвета – ведь краситель можно ввести непосредственно в раствор, из которого будет получена нить.

Однако недостатки натуральной ткани не обошли стороной и вискозу: она легко сминается и разрушается под воздействием атмосферных факторов в результате совместного действия воды, кислорода, оксидов воздуха и ультрафиолетового излучения. Подобным воздействиям подвергается и натуральный хлопок, однако в его составе кроме целлюлозы есть природные антиоксиданты, что является защитой от воздействия солнечного света, поэтому хлопок устойчивее чистой вискозы к воздействиям внешней среды.

Производители пряжи и тканей из вискозы учитывают эту особенность чистой вискозы и вводят в нее дополнительные компоненты: химические антиоксиданты и фильтры ультрафиолетового излучения, что позволяет продлить срок жизни волокну и, соответственно, вещи, из него изготовленной. При добавлении в раствор вискозы сульфата меди и гидрооксида аммония получают медноаммиачное волокно.

Этрол – пластмассы на основе ацетатов, ацетопропионатов, ацетобутиратов, нитратов целлюлозы и этилцеллюлозы. Этролы могут содержать также пластификаторы, стабилизаторы, красители, легирующие добавки, минеральные наполнители, вещества, повышающие бактериоустойчивость и придающие изделиям приятный запах. Производство этролов включает смешение компонентов, гомогенизацию полученной композиции при достаточно высоких температурах, формование из расплава ленты или жгутов, охлаждение их и измельчение в гранулы. Этролы перерабатывают в изделия методами, обычно принятыми для термопластов.

Изделия из этролов обладают высокими механическими свойствами, хорошим внешним видом, легко полируются, длительно сохраняют глянец, слабо электризуются, легко обрабатываются механическими способами и легко могут быть склеены ацетоном или 10%-ными растворами этролов в известных смесях растворителей. Из этролов изготавливают штурвалы, подлокотники, приборные щитки, кнопки и ручки для автомобилей, самолетов, судов

и вагонов; детали телефонных аппаратов, трубы для природного газа, прозрачные листы для смотровых окон приборов, игрушки, оправы для очков, галантерейные товары.

За рубежом материалы, аналогичные этролам, выпускаются под названием тенайт (США), дексел (Великобритания), целлидор (ФРГ), родиолит (Франция) и др.

Лигнин – полимерный материал, содержащийся в оболочке растительной клетки. Лигнин связывает молекулы целлюлозы между собой, сообщая структурную жесткость, вызывая одервенение растительных тканей, составляющих клетки сосудистых растений и некоторых водорослей. Древесина лиственных пород содержит 18–24% лигнина, хвойных – 27–30%. Его рассматривают как негидролизуемую часть древесины.

Лигнин нетоксичен и обладает универсальными качественными характеристиками, что делает его весьма важным соединением, использование которого ценится во многих отраслях промышленности.

Лигнин в промышленности получают как отход при производстве целлюлозы (сульфатный лигнин, лигносульфоновые кислоты) и гидролизе растительных материалов (гидролизный лигнин). Основная часть лигнина в виде лигносульфоновых соединений переходит в сульфитный щелок, который сжигают для получения электрической и тепловой энергии, в то же время оставшаяся часть лигнина представляет собой ценный побочный продукт. Наиболее возможным на сегодняшний день является применение лигнина в качестве беззольного твердого топлива, однако в процессе разработки находится множество технологий, которые открывают новые перспективные направления использования лигнина. Одеревеневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, – бетону.

Лигнин в отличие от углеводов не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения. Именно поэтому невозможно написать его структурную формулу. В то же время известно, из каких структурных единиц он состоит и какими типами связей эти единицы объединены в макромолекулу. Мономерные звенья макромолекулы

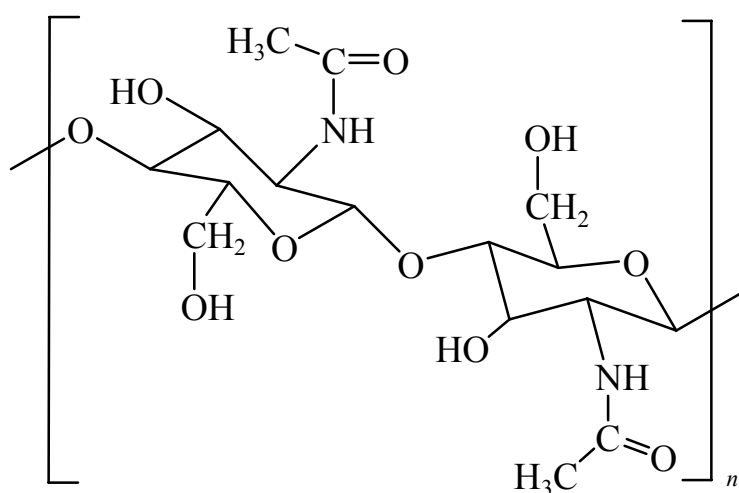
лигнина называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ), поскольку последние являются производными фенилпропана. В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, входят единицы, не содержащие метоксильных групп, – гидроксифенилпропановые единицы.

Лигнин – ценное химическое сырье, используемое во многих производствах и медицине.

2.4. ХИТИН

Хитин – природное соединение из группы азотсодержащих полисахаридов, представляет собой жесткий полупрозрачный материал.

Химическое название: поли-N-ацетил-D-глюкозо-2-амин, полимер из остатков N-ацетилглюкозамина, связанных между собой β -(1,4)-гликозидными связями.



Хитин в естественном состоянии находится в панцирях морских крабов, креветок, криля, омаров, лангустов, раков, а также в наружном скелете зоопланктона, включая кораллы и медузы. У таких насекомых, как бабочки, божьи коровки, мухи, пчелы, жуки, хитин содержится в крылышках. Клеточные стенки дрожжей, грибов и разнообразных грибов также содержат это природное вещество.

Известно, что панцири ракообразных дорогостоящи. Поэтому несмотря на то, что есть 15 способов получения из них хитина, был поставлен вопрос о получении хитина из других источников,

среди которых рассматривались мелкие ракообразные и насекомые. Одомашненные и поддающиеся разведению насекомые в силу своего быстрого воспроизводства могут обеспечить большую биомассу, содержащую хитин.

Во всех организмах, вырабатывающих и использующих хитин, он находится не в чистом виде, а в комплексе с другими полисахаридами, и очень часто ассоциирован с белками. Несмотря на то, что хитин является веществом, очень близким по строению, физико-химическим свойствам и биологической роли к целлюлозе, в организмах, образующих целлюлозу (растения, некоторые бактерии), хитин найти не удалось.

Большая длина и ограниченная гибкость макромолекул являются предпосылками для образования биополимерами сложных надмолекулярных структур в тканях живых организмов. Для хитина основным элементом такой структуры являются фибриллы – высокоориентированные агрегаты макромолекул диаметром 25–50 нм, в свою очередь состоящие из микрофибрилл диаметром 2,5–2,8 нм. Такая структура обеспечивает выполнение важной биологической функции – армирования (повышения механической прочности) тканей, содержащих хитин.

Благодаря регулярности строения полимерной цепи хитина формируется высокоупорядоченная структура, обладающая признаками, характерными для кристаллического фазового состояния полимеров. При этом кристаллические области структуры хитина могут существовать в трех кристаллографических (структурных) модификациях, отличающихся расположением молекулярных цепей в элементарной ячейке кристаллита (явление, известное под названием полиморфизма).

Наиболее распространенная модификация (присущая в основном хитину членистоногих, а также некоторых грибов) – α -хитин. Плотная упаковка макромолекул, характерная для элементарной ячейки α -хитина, обеспечивается так называемым антипараллельным их расположением (противоположное направление атомов в расположенных рядом цепях). β -Хитин существует в виде относительно неустойчивых кристаллогидратов с параллельным расположением цепей в элементарной ячейке. Наконец, в ячейке γ -хитина имеются две цепи, расположенные параллельно, и одна – антипараллельно по отношению к ним. При этом все три модификации могут существовать в одном организме, что указывает на различие выполняемых ими биологических функций.

Благодаря целому ряду уникальных свойств, главными из которых являются химическая и радиационная стойкость, бактерицидность и высокая сорбционная способность, а также наличие полярных гидроксильных и аминогрупп, которые могут вступать во взаимодействие с другими полимерами, хитин широко применяется в самых различных областях. В настоящее время известно более 70 направлений использования хитина в различных отраслях промышленности, наиболее важными из которых во всем мире признаны: медицина – в качестве средств борьбы с ожирением, связывания и выведения из организма холестерина, профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний, производства хирургических нитей, искусственной кожи, лекарственных форм антисклеротического, антикоагулянтного и антиартрозного действия, диагностики и лечения злокачественных опухолей и язвы желудка; пищевая промышленность – в качестве загустителя и структурообразователя для продуктов диетического питания; в фармацевтической и косметической областях, а также при изготовлении изделий медицинского назначения.

Хитин не растворим в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спиртах и других органических растворителях. Он растворим в концентрированных растворах соляной, серной и муравьиной кислот. При растворении хитин частично деполимеризуется. При нагревании с концентрированными растворами минеральных кислот разрушается (гидролизуется). Как неразветвленный полисахарид он образует фибриллярные структуры, для которых характерна линейная конформация макромолекул, закрепленная водородными связями.

Панцири ракообразных построены из трех основных элементов – хитина, играющего роль каркаса, минеральной части, придающей панцирю необходимую прочность, и белков, делающих его живой тканью.

Хитин не поддается выделению из панциря напрямую. Для получения хитина необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие панциря, т. е. перевести их в растворимое состояние и удалить. Все известные способы извлечения хитина разделяются на две группы: химическая обработка кислотами, щелочами, комплексодами; методы биотехнологии с применением ферментных препаратов и протеолитических бактерий. Химическая обработка основана на одно- или двухстадийной очи-

стке хитина от белка и минеральной части – депротеинировании (ДП) и деминерализации (ДМ).

Деминерализация – важная стадия при производстве хитина. Степень деминерализации определяет прочностные и другие физико-химические характеристики как хитина, так и получаемого из него хитозана.

В естественном виде хитины разных организмов несколько отличаются друг от друга по составу и свойствам. Молекулярная масса хитина достигает 260 000.

Строение, структура и некоторые свойства хитина. В настоящее время мировой выпуск хитина и его производных составляет около 3000 т в год. В то же время большие запасы хитинсодержащего сырья делают принципиально возможным существенное увеличение объемов производства этих полимеров. Повышенное внимание к вопросам рационального использования природных ресурсов, решению экологических проблем, в том числе путем расширения использования биodeградируемых (разрушаемых имеющимися в окружающей среде микроорганизмами) полимеров, к которым относится хитин, а также широкие возможности использования химических превращений хитина для получения разнообразных по строению и свойствам материалов, делают этот полимер одним из самых интересных и перспективных видов сырья для различных областей применения.

Хитин в отличие от целлюлозы в качестве заместителя у второго углеродного атома элементарного звена имеет не гидроксильную, а ацетамидную группу. При этом макромолекулы природного хитина обычно содержат небольшое количество звеньев со свободными первичными аминогруппами.

Содержание кристаллических областей в хитине достаточно велико и составляет в зависимости от происхождения и способа выделения 60–85%. При этом фиксация взаимного расположения макромолекул хитина обеспечивается системой внутри- и межмолекулярных водородных связей.

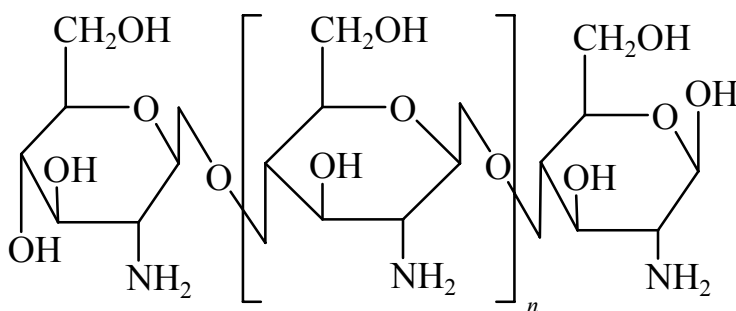
Транс-расположение в элементарном звене макромолекулы хитина заместителей (ацетамидной и гидроксильной групп) обуславливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп, в том числе и в условиях щелочного гидролиза. Поэтому отщепление ацетамидных групп удастся осуществить лишь в сравнительно жестких условиях – при обработке 40–49%-ным

водным раствором NaOH при температуре 110–140°C в течение 4–6 ч. Однако и в этих условиях степень деацетилирования (доля отщепившихся ацетамидных групп в расчете на одно элементарное звено) не достигает единицы (т. е. не обеспечивается количественное удаление этих групп), составляя обычно 0,8–0,9.

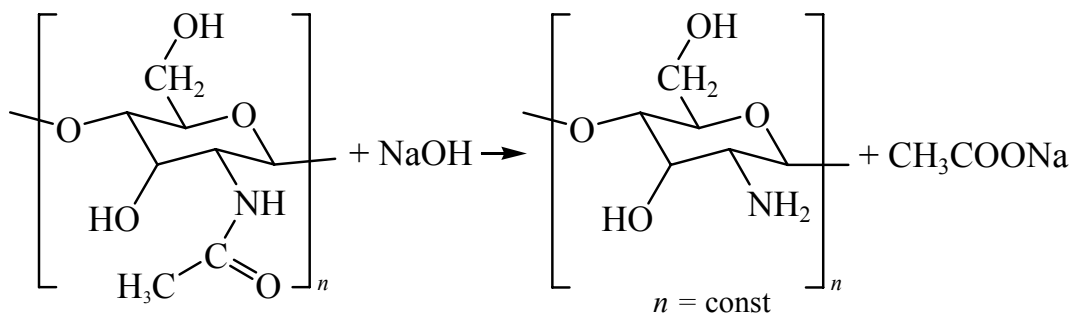
Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что выделенный, в частности, из панцирей ракообразных хитин представляет собой высокомолекулярный полимер с молекулярной массой 2–2,5 млн Д (степень полимеризации 10–14 тыс.).

2.5. ХИТОЗАН

Хитозан – аминополисахарид 2-амино-2-дезоксиглюкан – простейшее производное хитина:



При деацетилировании (ДА) хитина образуется хитозан:



Реакция ДА сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера. Таким образом, хитозан представляет собой линейный полидисперсный по молекулярной массе полимер D-глюкозамина, содержащий 5–15% ацетамидных групп, а также до 1% групп, соединенных с аминокислотами и пептидами.

Аминогруппы хитозана имеют значение $pK_a \sim 6,5$, что приводит к протонированию в кислых средах и его водорастворимости.

Молекулярная масса серийного хитозана колеблется от 3800 до 20 000 Дальтон. Одна гидроксильная группа у С-3 – вторичная, а вторая у С-6 – первичная. По этим функциональным группам возможно получение простых и сложных эфиров хитозана, а по аминогруппе – N-производных различного типа.

Все известные промышленные способы деацетилирования хитина связаны с применением высоких температур и концентрированных растворов щелочей. Однако для получения хитозана с высокой вязкостью и степенью деацетилирования необходимо проводить реакцию при комнатной температуре с использованием емкостей из нержавеющей стали или полимерных материалов.

Хитозан – это аморфно-кристаллический биополимер. Натуральный хитозан в природе обнаружен только у маток термитов (в брюшной стенке) и у грибов зигомицетов (перегородках клеток).

Хитозан представляет собой высокомолекулярный полимер глюкозамина, растворимый в разбавленных органических и неорганических кислотах (кроме серной). В отличие от практически нерастворимого хитина хитозан, растворимый в кислых растворах, имеет более широкие возможности для применения в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

По химической структуре хитозан является сополимером D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина. В зависимости от эффективности реакции деацетилирования получают хитозаны с различным числом деацетилирования – от 80 до 90%. Число деацетилирования показывает процентное содержание D-глюкозамина в молекуле хитозана, т. е. если речь идет о хитозане с числом деацетилирования 85%, то это означает, что в молекуле хитозана в среднем содержится 85% D-глюкозаминовых и 15% N-ацетил-D-глюкозаминовых остатков.

Большое количество водородных связей, которые способен образовать хитозан, определяют его способность связывать большое количество органических водорастворимых веществ, в том числе бактериальные токсины и токсины, образующиеся в толстом кишечнике в процессе пищеварения.

В то же время обилие водородных связей между молекулами хитозана приводит к его плохой растворимости в воде, поскольку связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и воды. Вместе с тем хитозан хорошо набухает и растворяется в органических кислотах – уксусной, лимонной,

щавелевой, янтарной, причем он способен прочно удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные и взвешенные в нем вещества. Поэтому в растворенном виде хитозан обладает намного большими сорбционными свойствами, чем в нерастворенном.

Хитозан также способен связывать предельные углеводороды, жиры и жирорастворимые соединения за счет гидрофобных взаимодействий и эффекта молекулярного сита, что сближает его по сорбционным механизмам с циклодекстринами.

Расщепление хитозана до N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина происходит под действием микробных ферментов – хитиназ и хитобиаз, они полностью биологически разрушаемы и поэтому не загрязняют окружающую среду.

Таким образом, хитозан является универсальным сорбентом, способным связывать огромный спектр веществ органической и неорганической природы, что определяет широчайшие возможности его применения в жизни человека.

Композиционная неоднородность, присущая хитину, сохраняется и в хитозане. Несмотря на жесткие условия обработки в полученном хитозане имеются остатки белка, которые ухудшают молекулярно-массовое распределение и механические свойства волокон и пленок из хитозана. Поэтому механические свойства в хитозане могут не воспроизводиться. Содержание остаточных ацетильных групп в хитозане достигает 30%, и характер распределения этих групп по цепи полимера заметно влияет на деформационно-прочностные свойства волокон. Распределение остаточных ацетильных групп в хитозане может иметь преимущественно блочный характер, а длина блоков зависит от размера и расположения аморфных областей в аморфно-кристаллической структуре (реакция дезацетилирования преимущественно протекает именно в аморфных областях, а кристаллические области будут содержать остаточные ацетильные группы).

Полагают, что именно блочным строением макромолекул хитозана объясняется неустойчивость его разбавленных растворов во времени, выражающаяся в снижении вязкости. Такое строение способствует компактизации (сегрегации) макромолекул хитозана в растворе за счет образования внутримолекулярных водородных связей, в результате чего вязкость раствора снижается. Это подтверждается тем, что в присутствии акцепто-

ров водородной связи (мочевина, дихлоруксусная кислота) вязкость растворов хитозана не меняется длительное время. Отсюда следует: хитозан не разрушает в растворах, хотя вязкость его снижается.

Блочное строение хитозана может влиять и на реологическое поведение его умеренно концентрированных растворов. В отличие от регулярных полимеров, на кривых течения растворов хитозана практически нет областей наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости, что не позволяет характеризовать величину динамической вязкости этих растворов по одной только скорости сдвига. Другими словами, для реологического поведения хитозана характерно псевдопластическое течение его растворов, при котором падение вязкости происходит уже при малых значениях скорости сдвига. Можно предположить, что это обусловлено разрушением различных по устойчивости ассоциатов макромолекул хитозана с ацетильными блоками различной длины. Как и для разбавленных растворов, стабильное поведение растворов хитозана достигается в результате разрушения внутримолекулярных водородных связей, при этом одновременно повышается вязкость системы за счет усиления межцепных контактов в полимере.

В известной мере о существовании структурных различий между образцами хитозана с неодинаковым содержанием остаточных ацетильных групп и их влиянии на молекулярные характеристики свидетельствует зависимость корреляционных параметров в уравнениях Марка – Хаувинка для этих образцов от степени их деацетилирования.

Из анализа литературных данных можно заключить, что степень структурной неоднородности хитозана обуславливается одновременно несколькими трудно контролируемыми факторами – предысторией исходного хитина, его надмолекулярной структурой, а также параметрами весьма жесткого режима деацетилирования хитина.

При ферментативном гидролизе хитозана получают олигосахариды низкомолекулярной фракции, которые обладают биосовместимостью и биоразрушаемостью до обычных для организма человека соединений. Эти олигосахариды хорошо проникают в такие биологические среды, как кровь, лимфу, тканевую и суставную жидкость, и при этом абсолютно не токсичны. Вышеупомянутые свойства позволяют использовать производные хитозана в качестве природных биокорректоров гомеостаза организма человека:

- для стимуляции образования эндогенного интерферона, цитокинов, а также фагоцитарной активности элементов клеточного иммунитета;

- для связывания ионов тяжелых металлов, радионуклидов и других токсинов, повышая уровень неспецифической резистентности организма к неблагоприятным факторам окружающей среды;

- для ускорения процессов регенерации поврежденных тканей, нормализации функционального состояния микрофлоры кишечника, заживления поврежденных слизистых оболочек;

- для реализации в организме антиокислительных и антимутагенных эффектов; для оптимизации процессов перекисного окисления и обновления структурных липидов клеточных мембран, а также для выработки в организме ряда ферментов и гормонов.

Однако особая роль в развитии «лечебных нанотехнологий» принадлежит химии и технологии нановолокон из хитозана.

Сегодня проблематикой нановолокон из хитозана занимаются исследователи ведущих стран мира: США, Япония, Франция, Россия, Чехия и др. В России активно по данному направлению работают Саратовский государственный университет и ООО «Русмарко». Одним из самых перспективных направлений в области нанотехнологий является технология NANOSPIDER – электроформование нановолокон из растворов полимеров, в частности хитозана. Нановолокна отличаются сверхразвитой поверхностью и пористостью. Вместе с целебными свойствами самого хитозана такие нановолокна оказались весьма эффективными при создании перевязочных средств для лечения обширных ожоговых поверхностей различного генеза, длительно не заживающих ран и трофических язв.

Лечение ран является одной из главных проблем хирургии. Известные многочисленные оперативные методы достаточно травматичны, а у больных с обширной ожоговой травмой наиболее часто применяемая аутодермопластика расщепленным кожным лоскутом лимитирована недостатком донорских ресурсов кожи. По данным Республиканского ожогового центра, летальность среди пациентов с глубокими ожогами более 30% составляет 90–95%, в то время как в развитых странах при площади глубоких ожогов более 50% данная цифра находится в пределах 40–55%. Это обусловило разработку в Республике Беларусь альтернатив-

ных методов закрытия раневых поверхностей посредством создания так называемых эквивалентов кожи.

Особенно перспективными являются полифункциональные раневые покрытия из нановолокнистых материалов с использованием хитозана, полученные методом электроформования. Хитозан обладает ранозаживляющим действием и бактерицидной активностью, нетоксичен, биосовместим, биodeградируем, а также является промышленным природным возобновляемым полимером.

В Республике Беларусь ОАО «Завод горного воска» совместно с Белорусским государственным технологическим университетом в течение 2012–2013 гг. провел комплекс лабораторных исследований по получению нановолокон различных полимеров на специализированной установке NS-LAB 500 S, сконструированной фирмой Elmarko (Чехия). Эта фирма – лидер в разработке оборудования для получения нановолокон из растворов полимеров методом электроформования по технологии NANOSPIDER.

Удалось получить нановолокна из хитозана, разработав рецептуру формовочного раствора и оптимизировав параметры электроформования по технологии NANOSPIDER, отличающейся рядом преимуществ от традиционной растворно-капиллярной (фильерной) технологии.

Между электродами создается высокое напряжение, до 60 кВ. Формующий электрод заряжен положительно, а собирающий – отрицательно. На поверхности формующего электрода, вышедшей из ванны с раствором полимера, находится тонкий слой. Из него под действием электрического поля формируются положительно заряженные струйки, которые отталкиваются друг от друга, перемещаются, вибрируют. Движение их ускоряется, диаметр струи уменьшается до наноразмеров. Внешне это выглядит как раскручивание спирали с вершиной конуса в капле раствора (конус Тейлора) на выходе из фильеры или на струне волокнообразующего электрода.

Растворитель испаряется из струек, макромолекулы полимера сближаются, наблюдается фазовый переход жидкость – твердое вещество, образовавшиеся нановолокна адсорбируются на отрицательно заряженном подкладочном материале (ткани, бумаге и т. п.).

При получении нановолокон из хитозана по технологии NANOSPIDER установлены следующие физико-химические и технологические особенности:

1) наиболее подходящим растворителем для хитозана является смесь уксусной кислоты и воды;

2) концентрация хитозана в растворе может колебаться в зависимости от молекулярной структуры хитозана (степеней полимеризации и дезацетилирования) в достаточно широких пределах: от 1,5 до 3,0 мас. %;

3) процесс растворения хитозана в смеси уксусной кислоты с водой должен быть оптимизирован (температура, время, скорость перемешивания и т. д.) и направлен на получение галогенных, истинных растворов без флуктуаций плотности;

4) вязкость, поверхностное натяжение и электропроводность формовочного раствора оптимизированы и поддерживаются постоянными, при их «завышении» образуются дефекты («бусинки», «капли»);

5) срок хранения прядильных растворов ограничен одними сутками; растворитель должен быть термодинамически совместимым с полимером. В «плохих» (термодинамически несовместимых) растворителях, слабо взаимодействующих с сегментами макромолекул, сольватация выражена слабо и макромолекулы без труда образуют плотные клубки небольшого размера, что ведет к уменьшению вязкости формовочного раствора. В «хороших» (термодинамически совместимых) растворителях молекулы хорошо сольватируются на звеньях полимерных цепей, препятствуют сворачиванию их в плотные клубки. Вязкость формовочного раствора увеличивается, так как макромолекулы имеют более вытянутые конформации и образуют большие рыхлые клубки. При электроформовании полимерные цепи легче вытягиваются электрическим полем из таких рыхлых клубков формовочного раствора с образованием хороших конусов Тейлора. А это, в свою очередь, обеспечивает устойчивость процесса, равномерность нанесения нановолокон на подкладочный материал;

6) влажность воздуха, подаваемого в формовочную камеру, должна находиться в пределах 30–50%, так как она влияет на электрическое поле камеры и однородность слоя нановолокон на подкладочном материале. При завышенной влажности воздуха снижается адгезия нановолокон к подкладочному материалу;

7) температура воздуха в камере оптимизирована (40–60°C), что обеспечивает постоянную скорость испарения растворителя и одинаковое утончение струек раствора хитозана;

8) расстояние между формирующим и собирающим электродами фиксируется: 150 или 180 мм;

9) диаметр нановолокон из хитозана регулируется в пределах 70–200 нм.

Структура нановолокнистого слоя из хитозана, нанесенного на подкладочный бинтовой материал ОАО «Лента» (г. Могилев) исследована в Белорусском государственном технологическом университете на электронном микроскопе JSM-5610 LVJed (Япония).

Установлено, что структура нановолокнистого слоя является типичной структурой нетканых материалов, нановолокна ориентированы хаотично. Диаметр нановолокон различный, изменяется в основном в пределах 100–200 нм. Принципиальных различий в структуре нановолокнистого слоя, сформированного из различных хитозанов, в сравнимых условиях не имеется. Варьируя свойства формовочного раствора хитозана и технологические параметры электроформования нановолокон, можно регулировать поверхностную плотность нановолокнистой мембраны, диаметр нановолокон, величину распределения волокон по диаметру.

2.6. БЕЛКИ

Белки – это сложные органические соединения с большой молекулярной массой. Они входят в состав животных и растительных организмов.

Чтобы попытаться представить себе весь класс этих соединений, обратимся к некоторым цифрам. Например, в одной клетке бактерии кишечной палочки содержится около 5000 отдельных молекул различных органических соединений, из которых 3000 приходится на разнообразные белки, а 1000 на нуклеиновые кислоты. В организме человека встречается уже более 5 миллионов белков, причем все они не похожи между собой. Расшифровать и тем более синтезировать такое количество белков практически невозможно. Однако несмотря на сложность структуры и огромное многообразие белки построены всего из 20 аминокислот (α -аланин, β -аланин). Порядок чередования их может быть самым разнообразным. Например, для белка очень простого строения, состоящего всего лишь из 20 остатков аминокислот теоретически возможно около $2 \cdot 10^{18}$ вариантов, отличающихся чередованием, а значит и свойствами различных белковых молекул.

Нельзя представить структуру белка, как нечто застывшее, навсегда данное, неизменное. При функционировании белковая молекула может претерпеть динамическое превращение, которое отличается не порядком расположения аминокислот, а способами упаковки белковой нити в клубок (глобулу).

В природе преобладают белки, вторичная структура которых представляет собой α -спираль. Спирали между СО-группами одного аминокислотного остатка и NH-группами другого остатка образуют водородные связи. Молекулярная масса белков колеблется в широких пределах – от 14 000 до 45 000 и более. В аминокислотах, входящих в состав белков, содержатся полярные функциональные группы, которые обладают сродством к воде, поэтому белки растворяются в воде хорошо, образуя коллоидные растворы, но из-за большого размера молекул растворы белков оказываются неустойчивыми. Под влиянием водоотнимающих веществ (спирт, ацетон, соли и т. д.) белки выпадают в осадок. Количество воды, которое может связать белок, велико. Например, белки некоторых тканей могут образовывать своеобразный каркас, который способен удерживать в своих ячейках до 99% воды. Потеря натуральных свойств белка, которая происходит при его осаждении тяжелыми металлами, называется денатурацией белка. Она может происходить и под влиянием других физических или химических факторов.

В результате обмена веществ благодаря своему всеобъемлющему участию в жизненно важных процессах белок непрерывно расходуется, следовательно, для обеспечения важнейших физиологических функций организма человека и животных, их жизнедеятельности необходимо доставлять белок с пищей.

Белок является чрезвычайно важной и обязательной составной частью пищи. Для определения его роли в питании существенно также и то, что ни в функциональном отношении, ни как пластический материал белок не может быть заменен другими пищевыми веществами. В то же время он может замещать собой жиры и углеводы, т. е. идти на синтез этих соединений в организме. Организм часто испытывает недостаток или дефицит белка.

Различные пищевые вещества содержат неодинаковое количество белка. Его больше всего в мясе, рыбе, сыре, яйцах, сое, орехах, горохе. Большинство других пищевых веществ содержит мало белка. Важным для организма является не только количество

белка, употребляемого с пищей, но и его качество. Наиболее нужными для человека являются белки мяса, молока, яиц. Некоторые белки имеют полноценный аминокислотный состав (шерсть, волосы, перья), но плохо растворяются в пищевом тракте. Было установлено, что белок зеин (белок кукурузы) не способствует росту. Животные погибали, если их кормили только этим белком. Если же к зеину добавляли актриптофан, то животные жили гораздо дольше, хотя и этого было недостаточно для их нормального роста. Питательная ценность белка зависит от его состава. Не все входящие в состав белковой молекулы аминокислоты являются равноценными. Оказалось, что часть из них не может быть синтезирована в организме человека, и они должны обязательно поступать в организм с пищей. Эти аминокислоты называются незаменимыми (валин, лейцин, лизин, триптофан, фенилаланин). Заменяемые аминокислоты – это аланин, серин, цистин. Отсутствие или недостаточность заменимых аминокислот в пище ведет к необходимости их синтеза в организме, причем нужный для этих целей азот черпается в таком случае из незаменимых аминокислот, поступающих с пищей. Наилучшим соотношением заменимых и незаменимых аминокислот для человека обладает белок куриных яиц.

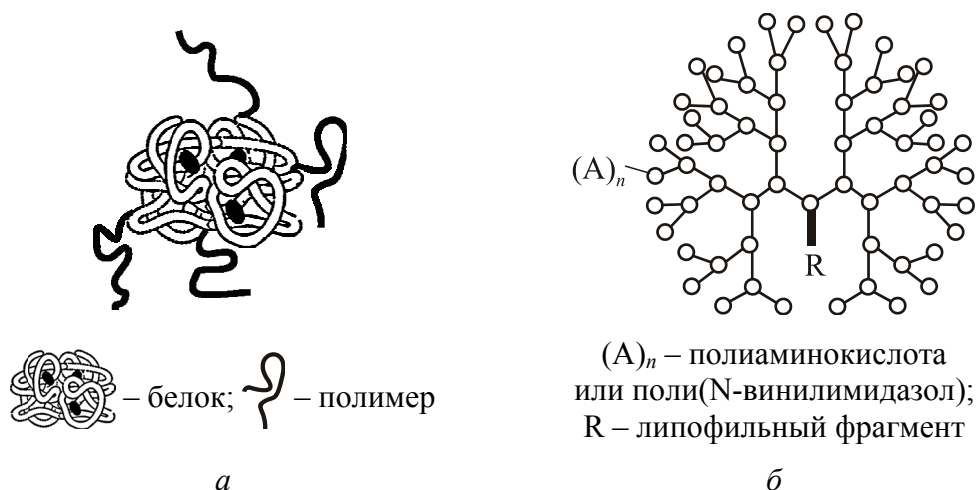
В настоящее время считается, что для взрослого человека в сутки необходимо 115 г белка. Особенно большим колебаниям концентрации белка подвержена плазма крови. В случае уменьшения поступления белка с пищей снижается и количество белка в крови.

На основе белков синтезируют блок-сополимеры для медицинских целей. Так, например, были получены полимерные конъюгаты биологически активных веществ (БАВ) типа А – В или А – В – А, где А – полипептидный блок, способный разрушаться в присутствии фермента, а В – карбоцепной блок.

Создание таких блок-сополимеров основывается на идее биодegradируемой «вставки» между карбоцепными полимерами. Это позволило синтезировать звездообразные полимер-белковые конъюгаты, в которых к белку были односторонне привиты полипептидные фрагменты или карбониевые полимерные цепи, а также разветвленные сферические макромолекулы – дендримеры (рисунок).

При этом белки являются биологически деградирруемыми «вставками» между карбоцепными блоками. В то же время белки

имеют неоспоримое преимущество по сравнению с другими, предложенными ранее «связками» между карбониевыми блоками на основе олигопептидов. Поскольку белки обладают собственной биологической активностью, это не только гарантирует целевой транспорт конъюгата к месту действия, но и обеспечивает заранее выбранный биологический эффект.



Конъюгаты белков:

а — звездообразные; б — дендримеры

Установлено, что образование комплекса ДНК с дендримерами часто сильно увеличивает трансфекционную активность ДНК. Аналогично связывание с дендримерами низкомолекулярных биологически активных веществ увеличивает их активность или иммуногенность.

2.7. НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Исключительно важным природным полимером с очень длинной цепью является каучук, содержащийся в млечном соке некоторых растений. Его выделяют в виде упругой аморфной массы. Натуральный каучук имеет огромное техническое значение как основа для резиновых изделий.

Наиболее распространенными каучуконосными растениями являются некоторые деревья, произрастающие в Бразилии и Центральной Америке, относящиеся к семейству *Euphorbiaceae*, особенно *Hevea brasiliensis*, а также к семейству *Atocarpeae*, к которому кроме деревьев Южной Америки относится также произра-

стающий в Индии *Ficus elastica*. В тропической Африке также имеется большое число древесных пород, дающих каучук, например лиана *Landolphia* из семейства *Apocinaceae* и др. В настоящее время основное значение приобрела плантационная культура каучуконосных растений (Индонезия, Малайя, Цейлон).

Каучук содержится в наплывах, образующихся при повреждении корней произрастающих в Средней Азии (Казахстан) травянистых растений рода *Chondrilla* (сложноцветные), в коре корней гваюлы (*Partenium argentatum*), тау-сагыза (*Scorzonera*), произрастающего в горах Кара-Тау (Казахстан), и растений, относящихся к роду одуванчиков (кок-сагыз и др.). Млечный сок обычного одуванчика (*Taraxacum*) также содержит немного каучука.

Разновидностью каучука является менее эластичная *гуттаперча*, или *балата*. Она добывается из латекса растущего в Малайзии дерева – бересклета. Гуттаперча не эластична. Причина этого в различном пространственном строении макромолекул этих природных полимеров. В макромолекуле натурального каучука участки ее цепи у каждой кратной связи находятся в *цис*-положении, а в макромолекуле гуттаперчи они находятся в *транс*-положении.

Гуттаперча использовалась до 1933 г. для изоляции морских кабелей, но не нашла широкого применения. В настоящее время она применяется для производства жевательных резинок, в зубо-врачебной практике (как материал для пломб), производстве мячей для гольфа.

При получении каучука натурального латекс извлекают подсочкой коры деревьев; каучук из него выделяют коагуляцией с помощью муравьиной, щавелевой или уксусной кислоты. Образующийся рыхлый сгусток (коагулум) промывают водой и прокатывают на вальцах для получения листов, которые сушат и обычно коптят в камерах, наполненных дымом. Копчение придает каучуку натуральному устойчивость против окисления и действия микроорганизмов.

Млечный сок (латекс), содержащий каучук в виде золя, коагулирует при высушивании, обкуривании дымом или под действием кислот. При этом получается сырой каучук, который всегда содержит примеси белковых веществ и кислородсодержащих смол. Примеси весьма сильно влияют на технические свойства получаемого каучука. Освобожденный от примесей каучук имеет состав $(C_5H_8)_x$, легко растворим в бензоле, сероуглероде и хлороформе. При сухой перегонке каучука кроме более сложных

углеводородов получают дипентен $C_{10}H_{16}$ и изопрен C_5H_8 . Путем обработки серой или хлористой серой S_2Cl_2 каучук превращается в чрезвычайно эластичную массу, называемую вулканизованным каучуком или резиной.

Латексные смеси готовят введением в его состав множества ингредиентов: вулканизирующих агентов, ускорителей и активаторов вулканизации, антиоксидантов, порошковых наполнителей, поверхностно-активных веществ, антистабилизирующих добавок, способствующих снижению устойчивости коллоидной системы, загустителей, пластификаторов, пеногасителей или, наоборот, стабилизаторов пены и т. д. При изготовлении смесей целесообразно использовать свежеприготовленные дисперсии и эмульсии ингредиентов. Хранить их следует в емкостях при непрерывном перемешивании, не допуская пенообразования. Сначала в латекс вводят стабилизаторы, затем остальные ингредиенты и в последнюю очередь, перед непосредственным применением, дисперсию оксида цинка. Для смешивания латекса с эмульсиями, дисперсиями, растворами используют эмалированные или обрезиненные антикоррозионными покрытиями емкости, снабженные рубашками для охлаждения или нагрева и мешалками с переменной частотой вращения в пределах 30–40 об./мин. Продолжительность приготовления смеси – 30–60 мин. В ряде случаев смесь «вызревает» 6–24 ч при 20–60°C и медленном перемешивании. При этом меняются ее коллоидно-химические характеристики (снижается уровень pH, возрастает вязкость и др.), повышается однородность, полимер в смеси частично вулканизуется, улучшаются ее технологические свойства.

Основную массу натурального латекса применяют для получения натуральных каучуков; около 8–10% – для получения латексных изделий: перчаток, метеорологических, радиозондовых и шаропилотных оболочек, медицинских изделий, резиновых нитей, губчатой резины, легкой резиновой и спортивной обуви, латексных клеев различного назначения: для кожи, резины, металлов, производства обуви, наклеивания корешков переплетов книг, заклеивания коробок, пакетов, наклеивания этикеток, при изготовлении листовой фанеры и других деревянных изделий, для приклеивания паркета, линолеума, полимерных плиток к различным основаниям пола; в производстве текстильных материалов и ковров (для соединения хлопчатобумажных, шерстяных и льняных

нитей без образования узлов и толстых складок), для производства абразивных материалов в сочетании с меламино-формальдегидными олигомерами; для склеивания пенополистирола, пенорезины, поливинилхлоридных материалов, приклеивания керамики, стекла, металлов к бумаге, ткани, коже, полистиролу и другим мягким и твердым материалам.

Основная область применения каучука натурального – производство шин, а также резинотехнических изделий (транспортных лент, приводных ремней, амортизаторов, уплотнителей), электроизоляционных материалов, резиновых изделий бытового назначения, при изготовлении резиновых клеев. Некоторое количество каучука натурального используют в виде латекса. Объем производства каучука натурального в 1970 г. составил около 3 млн. т. Благодаря созданию стереорегулярных синтетических каучуков, а также широкого ассортимента синтетических каучуков специального назначения, потребление каучука натурального в ряде отраслей промышленности сокращается.

2.8. ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТЫ

Полигидроксиалканоаты – производные полиоксимасляной кислоты. Они являются полимерами природного происхождения, способными быстро разлагаться под действием микроорганизмов почвы и воды.

Наиболее перспективный в настоящее время полимер этой группы – поли-3-оксибутират, или полигидроксибутират (ПГБ), открытый микробиологами еще в 1925 г. В природе этот полимер синтезируется некоторыми видами микроорганизмов и играет роль внутриклеточного энергетического резерва, подобно гликогену и полифосфатам в других микроорганизмах. Полимер находится в цитоплазме клеток микроорганизмов в виде гранул и обычно составляет более 40% от их массы в сухом состоянии.

Бактериальный ПГБ отличается характерными свойствами: оптической активностью, термопластичностью, пьезоэлектрическими свойствами, способностью к «чистому» биоразложению, в результате которого полимер полностью превращается в двуокись углерода и воду. Изделия из этого полимера можно получать как из расплава, так и его растворов в органических растворителях –

пиридине, диоксане, NaOH, высших спиртах, камфоре и хлороформе. Полимер практически не растворим в воде, эфире, низших спиртах, ацетоне, которые используются в качестве осадителей ПГБ из растворов. Полигидроксibuтират обладает целым рядом полезных свойств – биосовместимостью с организмом человека, тромборезистентностью, препятствующей сворачиваемости крови, хорошими упруго-прочностными свойствами.

Способность ПГБ к биоразложению – определяющая особенность, на которой основано его широкое применение как в чистом виде, так и в виде компонента смесей и сополимеров на его основе. Поэтому изделия, изготовленные из ПГБ, экологически чистые и не требуют специальной утилизации после использования. Кроме того, привлекательна возможность захоронения изделий из ПГБ после их использования в почве или морской воде, где обеспечивается их полное биоразложение, что исключает загрязнение окружающей среды.

Производство полигидроксibuтирата безотходное. Экологический аспект этих разработок настолько важен, что за рубежом ПГБ наряду с некоторыми другими биополимерами уже относят к стратегическим материалам. Низкая энергоемкость его синтеза также уникальна и заслуживает внимания в условиях энергетического кризиса.

В мировой практике в настоящее время ПГБ нашел применение в медицине в качестве рассасывающихся шовных нитей, повязок и тампонов, пластин и стержней в ортопедии. В виде пленочного материала он может использоваться для упаковки и хранения пищевых изделий, в виде капсул – для пролонгированного действия лекарственных препаратов, стимулирования роста растений, минеральных удобрений. Капсулирование (обволакивание) этим полимером семян злаковых растений при их предпосевной обработке позволяет локализовать на семенах жизненно необходимые вещества, защитить от воздействия низкой температуры, а также в четыре раза снизить нормы посева и увеличить урожайность на 7–10%.

Благодаря быстрой деструкции в желудочно-кишечном тракте ПГБ может использоваться для изготовления сеновязального шпагата взамен применяемого в настоящее время полипропилена.

Целесообразность использования ПГБ определяется и тем, что по своим технологическим свойствам он практически не отлича-

ется от синтетических термопластов, и потому может перерабатываться на стандартном промышленном оборудовании отраслевых заводов, где осуществляется формование нитей, пленок и других изделий.

Совместимость этого биополимера с рядом синтетических полимеров перспективна в плане создания новых многокомпонентных полимерных материалов. При этом ПГБ включается в качестве компонента в другие полимеры, не являющиеся биоразлагаемыми. Он совместим и способен образовывать смеси с такими промышленными полимерами, как полиэтилен, эфиры целлюлозы и др. Этим значительно снижается цена изделий по сравнению с чистым ПГБ. Как показали исследования, смеси ПГБ с большинством полимеров также обладают способностью к биодеструкции и уникальными газобарьерными свойствами. ПГБ пригоден для изготовления упаковочных материалов одноразового использования, стабильных при хранении в складских условиях, но разлагающихся в почве под действием микрофлоры. Специфические области применения ПГБ расширяются благодаря его пьезоэлектрическим свойствам и оптической активности.

Таким образом, открываются широкие возможности для использования ПГБ в различных сферах, что, несомненно, будет стимулировать повышенный спрос на этот полимер и дальнейшие его исследования.

Раздел 3

СИНТЕТИЧЕСКИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Наиболее эффективным и экономически выгодным направлением работ в области создания биоразлагаемых полимеров на основе синтетических высокомолекулярных соединений является смешение синтетических и природных полимеров, способных к биоразложению, поскольку этот метод позволяет утилизировать такие многотоннажные промышленные полимеры, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиамид и др.

Синтетические полимеры обладают высокими механическими и термическими характеристиками, но устойчивы к действию микроорганизмов и не способны к деструкции, в то время как природные полисахариды, хотя и являются биodeградируемыми, имеют плохие механические параметры. Получение смесей на их основе является простым и недорогим методом модификации исходных полимеров, позволяющим максимально полно использовать свойства каждого из компонентов.

Так, упаковочные материалы для пищевых и других видов продуктов должны не только легко уничтожаться после их использования, но и быть стабильными по свойствам при эксплуатации, поэтому возникает необходимость использования смесей полимеров, в которых один компонент был бы синтетическим, а другой – природным. Последний должен обеспечивать как быструю биodeградацию, так и надлежащие эксплуатационные свойства.

Приоритетным направлением получения биоразлагаемых синтетических пластиков в настоящее время является синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов. Например, разлагаемые сополиэфиры получают на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. Их склонность к биоразложению зависит от количества терефталевой кислоты в полиэфире по отношению к алифатической. Такие полиэфиры сохраняют биоразлагаемость и обладают при этом физико-механическими свойствами, обеспечивающими практическое использование полимера.

Синтетические полимеры могут содержать такие наполнители, как целлюлозу, древесную муку, крахмал и другие биоразлагаемые полимерные компоненты, придающие материалу доста-

точную жесткость и прочность. В последние годы активно разрабатываются биоразлагаемые композиции, содержащие в своих составах как полиэфир-полиамидные, так и уретановые, карбонатные группы и в особенности фрагменты гидроксикарбоновых кислот, что позволяет получать на их основе широкую гамму компостируемых изделий, обладающих высокими физико-механическими свойствами и приемлемой ценой.

Пластмассы с природными полимерами. Одним из возможных путей создания биоразлагаемых полимерных материалов является создание композиционных материалов на основе природных полимеров: крахмала, целлюлозы, хитозана или белков. Конечно, помимо разлагаемой основы, туда должны входить пластификаторы и различные добавки. Композиты бывают двойные и тройные: их состав зависит от того, какие потребительские свойства надо получить. Понятно, что для очковых оправ, рукояток инструментов, зубных щеток, детских подгузников и одноразовой посуды нужны разные композиции. Главное – найти правильное соотношение компонентов, которое сохраняло бы нужные свойства, имело приемлемую цену и разлагалось в окружающей среде после срока использования. Как правило, предполагается, что даже такую биоупаковку не будут бросать на зеленую лужайку, а собирать и складывать в компост. Именно для данных условий приводится время разложения.

Самая распространенная основа для разлагаемых композитных материалов – крахмал. Пластификаторами могут быть глицерин или полиоксиэтиленгликоль. Несмотря на то что сам крахмал разлагается, в некоторые композиции дополнительно вводят полиэфиры, чтобы ускорить процесс. Например, пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40°C за семь суток.

Конечно, такой композиционный материал тоже оказывается дороже, чем синтетический полимер. Чтобы сделать его дешевле, можно использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком, но тогда полимер подойдет исключительно для бытового назначения: упаковки, пленки для мульчирования, пакетов для мусора.

Крахмалосодержащие биоразлагаемые пластики, так же как и полиэфирные, уже вышли из стен лабораторий – некоторые фирмы перешли к промышленному производству таких материалов.

Например, фирма Biotec GmbH на основе крахмала производит биопластмассы различного назначения: гранулы для литья одно-разовых изделий; пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов и многое другое. Время разложения таких материалов в компосте при 30°C – 2 месяца. Чешская фирма Fatra совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала разлагающуюся за 3–4 месяца упаковочную пленку на основе крахмала с полиолефином. Поскольку компоненты недорогие, готовая пленка стоит примерно 1,9 дол./кг.

Основой композита может быть не только крахмал, но и целлюлоза, хитин и другие природные материалы (лигнин и лигнино-содержащие вещества) в сочетании с протеином и другими добавками. Японские технологи производят пластик даже из древесной массы в сочетании с поливинилацетатом и глицерином.

В последнее время внимание разработчиков привлекают композиции на основе хитозана и целлюлозы. Из них получают биоразлагаемые пластики, пленки с хорошей прочностью и водостойкостью (10–20% хитозана). Одна из японских фирм использует для этого хитозан, получаемый из панцирей крабов и креветок. Этот материал интересен тем, что можно менять скорость его биоразложения в зависимости от методов обработки. Так, пленка на основе хитозана, ацилированного по NH₂-группам, разлагается в аэробном городском компосте намного быстрее, чем целлофановые или даже поли(гидроксibuтират)валериатные пленки.

Разлагаемые композиты можно делать на основе природных белков, или протеинов. Для завертывания влажной пищи и производства коробочек для пищевых продуктов используют пленку на основе гидрофобного протеина. В состав композита добавляют метакрилированный желатин (в этом случае материал подходит для упаковки пищевых продуктов, парфюмерии и лекарственных препаратов), казеин, кератиносодержащие натуральные продукты.

Интересно, что японская фирма Showa уже производит подобный биодеструктурируемый полимер для корпусов телевизоров и персональных компьютеров. Этот пластик не боится воздействия высоких температур, он прочен, упруг, разлагается в воде и под действием почвенных бактерий.

Добавление природных полимеров (полисахаридов и белков) к синтетическим ценно прежде всего тем, что природные поли-

меры – возобновляемое сырье. Основная задача исследователей – подобрать такое соотношение компонентов, чтобы эксплуатационные свойства получаемых композитов приближались к свойствам синтетических полимеров.

Модификация синтетических полимеров. Несмотря на активное развитие двух описанных направлений, технологи продолжают попытки целенаправленно изменять свойства хорошо освоенных крупнотоннажных полимеров: полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола и полиэтилентерефталата. Без модификации перечисленные полимеры и изделия из них могут храниться в земле вечно. Чтобы избежать этого, существуют направления введения в структуру синтетического полимера молекул, способствующих его ускоренному фоторазложению; получения сополимеров с добавками, способными инициировать распад основного полимера; направленного синтеза биodeградируемых полимеров на основе промышленно освоенных синтетических продуктов.

Фоторазлагаемые полимеры – это, например, сополимеры этилена или полистирола с винилкетонам. Добавки таких фотоинициаторов в количестве всего 2–5% позволяют разложить полимер ультрафиолетовым излучением с длиной волны 290–320 нм. Светочувствительными добавками могут служить дитиокарбаматы железа и никеля или соответствующих пероксидов.

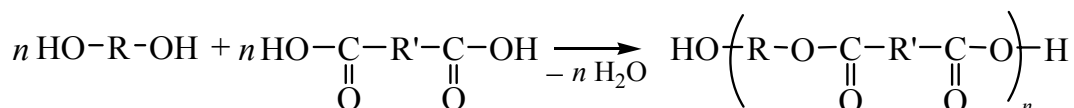
Чтобы фото- и биоразложение полиэтиленовой пленки происходило еще быстрее, в нее вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы. В этом случае можно рассчитывать, что через 8–12 недель свет и бактерии приступят к уничтожению мусора. Однако процесс происходит медленнее, чем с полиэфирами, и остатки пленки полностью исчезают только при бороновании и запахивании.

Другой, самый очевидный способ – это просто сочетать хорошо известные полимеры с биodeградируемыми компонентами. Так, полиэтилен, полипропилен и полистирол пытаются совместить с крахмалом, полиэфирами и другими биоразлагаемыми добавками. Однако несмотря на то, что такие композиции условно относят к биоразлагаемым, как правило, при компостировании быстро деградирует только добавка, например крахмал, а синтетический полимер в большинстве случаев остается «несъеденным». Синтетические полимеры с использованием крахмала и других

биоразлагаемых продуктов после захоронения в почве всего лишь рассыпаются на мелкие, невидимые невооруженным глазом частицы, образуя биомассу, которая может иметь токсические свойства. Достаточно привести один пример: при исследовании пленки, полученной из смеси полилактида и поливинилацетата, было установлено, что чистая полилактидная пленка разлагается за 10 ч на 52%, а с добавкой всего 5–10% поливинилацетата – за 60 ч лишь на 8%. А если поливинилацетата в смеси будет 30%, то пленка практически не разлагается. Ученые не могли не отметить бесперспективность подобных попыток – недаром число публикаций на эту тему резко уменьшилось.

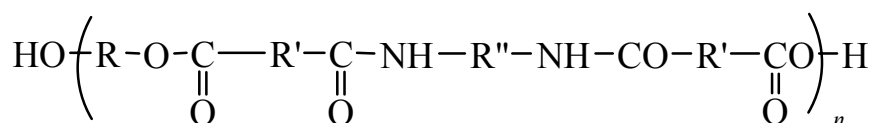
Однако, похоже, выход все-таки есть. Это синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов. Особенно активно в этом плане работают два химических гиганта – BASF и Bayer AG.

Разлагаемые сополиэфиры получают, например, на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот по схеме



Уже установлено, сколько терефталевой кислоты надо добавить к алифатической кислоте, чтобы полимер сохранил и нужные физико-механические свойства, и биоразлагаемость: 30–55 мол. %. На основе именно такого полиэфира в 1995 г. фирма BASF освоила промышленный выпуск полностью биоразлагаемого пластика Ecoflex F и теперь изготавливает из него мешки, сельскохозяйственную и гигиеническую пленку, ламинирует им бумагу. Механические свойства нового полимера сравнимы с таковыми у полиэтилена низкой плотности. Цена пластика Ecoflex F относительно невысока: 2,9–3,6 дол./кг в зависимости от качества. Фирма BASF также выпускает биоразлагаемые пластики на основе полиэфиров и крахмала.

Не отстает и другой гигант химиндустрии – начиная со второй половины 90-х годов фирма Bayer AG крупнотоннажно выпускает новые компостируемые, биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты на основе полиэфирамида:



Один из них прекрасно прилипает к бумаге – так можно делать влагостойкую упаковку для пищевой промышленности и сельского хозяйства. При соответствующем увлажнении мешки из такого полимера разлагаются за десять дней на биомассу, диоксид углерода и воду. Алифатический полиэфирамид другого химического строения легко перерабатывается литьем под давлением. В него можно добавлять наполнители: целлюлозу, древесную муку, крахмал, придающие ему достаточную жесткость и прочность. И тогда из него получают биоразлагаемые вазы и корзины для цветов, одноразовую посуду, предметы гигиены.

Чтобы снизить стоимость материалов на основе полиэфиров и полиамидов, фирмы используют свои свободные производственные мощности, а в качестве исходного сырья применяют хорошо освоенные промышленностью продукты. Перерабатывают новые композиции в конечные изделия на стандартном оборудовании. Но ведь все могут подойти к проблеме таким же образом – было бы только желание. Тогда будет несложно освоить выпуск новых экологически безопасных и не слишком дорогих полимеров. По данным фирмы BASF, потенциальный рынок компостируемых биодеструктируемых материалов из полиэфирамидов, сополиэфиров и их смесей с крахмалом составляет в Западной Европе 200 тыс. т/год.

Следует отметить, что в последние годы ученые активно ищут не только новые полиэфир-полиамидные биоразлагаемые композиты, но и содержащие уретановые, карбонатные группы, фрагменты гидроксикарбоновых кислот. Поэтому в ближайшем будущем, возможно, появится широкая гамма компостируемых изделий с высокими физико-механическими свойствами, способных к биоразложению после истечения их срока эксплуатации и по приемлемой цене. Это значит, в последнее десятилетие в получении биodeградируемых пластиков будет наблюдаться явный прорыв. Залог успешного решения столь сложной задачи заключается еще и в том, что в Европе государственные структуры в последние годы активнейшим образом взаимодействуют с крупными химическими производителями.

В табл. 2.1 приведены сведения о некоторых торговых марках промышленно выпускаемых биоразлагаемых пластиков фирмами ведущих стран мира.

Таблица 2.1

**Характеристика промышленно выпускаемых упаковочных
биоразлагаемых материалов фирмами ведущих стран мира**

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состав	Применение и свойства
На основе природных полимеров			
Novon	Warner-Lambert & Co (США)	Крахмал (43%), пластифицированный водой; синтетический полимер (50%)	Одноразовая посуда, коробки для яиц, косметические принадлежности, оберточные пленки для текстильных изделий и одежды, подгузники
Greensack	Convex Plastics (Италия)	Кукурузный крахмал	Обертки для журналов, пищевая упаковка в индустрии fastfood, упаковки для молока и пакеты-сумки
Biopac	Biologische Verpackungs-Systeme (Германия)	Пластифицированный крахмал (87–94%)	Упаковка хлебобулочных изделий, выпечки, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов
Bioceta	Tubize Plastiks (Франция)	Ацетат целлюлозы с пластификаторами и другими добавками	Упаковка батареек к бытовым электроприборам, радиоприемникам, фонарям
Cellophan, CelGreen, Celluflow, Gralix, Mylar, Rotuba H	Daicel Chemical (Германия)	Ацетат целлюлозы, пропионат целлюлозы	Пленочные, этикеточные материалы
Solanyl	Rodenburg Biopolymers (Германия)	Биополимер из отходов крахмала	Перерабатывается методом литьевого формования
Bioflex	Biotec GmbH (Германия)	Крахмал и пластификаторы (спирты, сахара, жиры, воски, алифатические полиэфиры)	Пленочный материал, разлагающийся в компосте при 30°C за 56 сут с образованием продуктов, благоприятных для роста растений
На основе химически синтезированных высокомолекулярных соединений			
BAK-1095	Bayer (Великобритания)	Алифатический полиэфирамид	Вазы и корзины для цветов, одноразовая посуда, предметы гигиены

Продолжение табл. 2.1

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состав	Применение и свойства
Ecoflex F	BASF (Германия)	Полиэфир бутан-1,4-диола, терефталевой и адипиновой кислот	Гранулы, пленочные материалы
Bellfree, Lacton	Kanebo (Япония)	Поли- α -гидроксипропионаты	Гранулы, вермишель, нить, пленочные материалы
Biophan	Hoechst Trespaphan (Германия)	Поли- α -гидроксипропионаты	Пленочные материалы, стоимость 3,5–3,8 евро/кг
Ecoloju	Mitsubishi Plastics (Япония)	Поли- α -гидроксипропионаты	Пленочные материалы
Lacea	Mitsui Chemicals (Япония)	Поли- α -гидроксипропионаты	Гранулы, пленочные материалы, стоимость 3,4–6,6 евро/кг
Nodax	Procter & Gamble (Франция)	Полигидроксисалканоаты	Нетканые, пленочные и волокнистые материалы
EcoPla, Nature-Works	Cargill Dow Polymers (Германия)	Поли- α -гидроксипропионаты	Гранулы, пленочные материалы
Palgreen	Tohcello (Испания)	Поли- α -гидроксипропионаты	Пленочные материалы
Highceion	Nippon Synthetic Chemical Industry (Италия)	Поливинилацетат	Пленочные материалы
На основе биотехнологически синтезированных полимеров			
Biopol	ICI (Великобритания)	Смеси алифатических полиэфиров (поли-3-гидроксипропионата и поли-3-гидроксисалканоата)	Упаковка для пищевой, фармацевтической и косметической промышленности
На основе полимерных композитов			
Mater-Bi	Novamont S.p.A. (Италия)	Смесь крахмала (60–90%) с поликапролактоном, глицерином и добавками природного происхождения	Пакеты, упаковки для медикаментов, стаканчики, пробки, крышки, флаконы для парфюмерно-косметических изделий, пленочные материалы с низкой кислотопроницаемостью
Ecofol	Fatra (Чехия)	Смесь крахмала и полиолефина	Сельскохозяйственные пленки для компостирования; разлагаются за 3–4 мес.

Окончание табл. 2.1

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состав	Применение и свойства
ВАК	Bayer AG (Великобритания)	Полиолефины с наполнителями (целлюлоза, древесная мука, крахмал)	Влаго- и погодостойкая упаковка для пищевой промышленности, сельскохозяйственные мешки для компостов; разлагается за 10 сут на биомассу, CO ₂ и воду
Ecoflex	BASF (Германия)	Полистирол в смеси с крахмалом или целлюлозой	Пищевая упаковка, сельскохозяйственные пленки; биодеструктируют на 60% за 50 сут, на 90% – за 80 сут

3.1. ПОЛИЭТИЛЕН

Первый фоторазлагаемый карбоцепной полимер-сополимер этилена и диоксида углерода был синтезирован фирмой DuPont (Дюпон) в 1950 г., но такой сополимер обладал низкой скоростью фотобиодеструкции. Более 25 лет тому назад для изготовления тары и упаковки стали применять природные биоразлагаемые полимеры и их композиты с синтетическими термопластами. Впервые композитный пленочный БПМ, содержащий полиэтилен с крахмальной добавкой, был получен в США в 1972 г. На его основе было организовано серийное производство компостируемой мешочной тары. Биодеструкция такой тары протекала в условиях, когда температура компоста повышалась до 70°C и выше. Этот пленочный материал приобрел имидж экологически безопасной продукции. Однако массового распространения он не получил.

Учеными США также был предложен метод, согласно которому крахмал добавлялся в процессе совместной экструзии к сополимерам этилена с виниловым спиртом или акриловой кислотой. Композиты этого типа были реализованы в промышленном масштабе и заняли прочное место на рынке упаковочных материалов под торговой маркой Mater-Bi.

Среди коммерческих продуктов, изготовленных на основе композиций полиэтилен – крахмал, следует отметить также разра-

ботанный фирмой Archer Daniels Midland (США) концентрат Polyclean ТМ для производства биоразлагаемых пленок. Кроме крахмала (40%) в его состав входит окисляющая добавка, действующая как катализатор биодеструкции крахмала не только на свету, но и в темноте. Деструкция крахмала облегчает доступ микроорганизмов и кислорода к поверхности полимера, при этом наблюдается синергический эффект биоразложения.

Фирма St. Lawrence Starch (США) производит концентрат Ecostar Plus ТМ, разработанный совместно со швейцарской фирмой Россо Group. Он содержит самоокислитель и фотодеграндент (органометаллические соли), который синергически взаимодействует с биоразрушающим компонентом полимерной композиции – крахмалом.

Крахмал плохо совместим с неполярным полиэтиленом, поэтому современные исследования по улучшению свойств природного и синтетического полимеров проводятся в двух направлениях:

а) получение смесей крахмала с сополимерами этилена или другими, более полярными, полимерами. Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в таких сополимерах. Изучены также композиции крахмала с полистиролом и сополимером этилена и пропилена.

б) модифицирование крахмалов с целью повышения их совместимости с неполярными полимерами типа полиэтилена и полипропилена (эфирные крахмалы и высших жирных кислот). Причем эфирные группы с длинными алкильными радикалами не только увеличивают совместимость крахмала с неполярным синтетическим компонентом, но и действуют как внутренние пластификаторы. Однако скорость биодegradации таких композитов по сравнению со смесями полиэтилен – немодифицированный крахмал меньше.

Наиболее известным и крупнотоннажно выпускаемым синтетическим продуктом, содержащим в качестве активного биоразлагаемого наполнителя крахмал, является материал Mater-Bi ТМ (марки АТ 05Н, АF 05Н, А 105Н, АВ 05Н, АВ 06Н, АF 10Н). Его промышленное производство осуществляет фирма Novamont S.p.A (Италия). Композит получают на основе смеси крахмала с поликапролактоном. Он высоко экономичен, подвергается вторичной

переработке. Разлагается в почве как в аэробных, так и анаэробных условиях без выделения вредных продуктов и твердых остатков за 60 сут. Данный материал способен также разлагаться в воде и компосте. Основные способы переработки (в зависимости от марки) – экструзия (в том числе с последующим раздуванием заготовки), термоформование, литье под давлением, штамповка. Ассортимент выпускаемых изделий: пакеты; упаковка для медикаментов; стаканчики; пробки; крышки; флаконы для парфюмерно-косметических товаров, порошкообразных веществ, смазок и др.; пленочные материалы с высокой кислородонепроницаемостью.

К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения базового полимера полиэтилена или полистирола являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5% в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к ПЭ или ПС, но способные к фотодеградациии при действии ультрафиолетового излучения.

С целью ускорения фото- и биоразложения пленок на основе полиэтилена для сельского хозяйства, полипропилена или полиэтилентерефталата в них вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы. Полученные пленки сохраняются в течение 8–12 недель, прежде чем они начнут фото- и биоразлагаться.

В настоящее время разрабатываются способы модификации полиэтиленовых и полипропиленовых отходов упаковки с наполнением их отходами мукомольно-крупяных, сахарных, кондитерских и крахмалопаточных предприятий с целью обеспечения высокой способности полимеров к биоразложению с одновременным снижением стоимости упаковочных материалов и улучшением их качества.

Разработана рабочая гипотеза совместимости отходов агропромышленного комплекса и отходов упаковочных полимерных материалов, основанная на предположении о том, что свойства модифицированных композиций, предназначенных для переработки методом термопластической экструзии, будут зависеть от их природы, химического состава, размера частиц, соотношения полимерной матрицы и органического наполнителя. Наиболее эффективным способом получения биоразлагаемых композиций, с точки зрения экологического и экономического эффектов, может

стать непосредственное введение в полимерную матрицу определенного вида отходов пищевых производств как наполнителя, что придаст композиции эффект биоразложения, а изделиям – требуемый комплекс эксплуатационных и потребительских свойств. При этом размер частиц наполнителя не должен быть больше 450–500 мкм, но не менее 100 мкм. Качество готового изделия будет зависеть и от влажности сырья. Повышенная влажность приведет к активации деструкции полимера, что отрицательно скажется на физико-механических показателях композиций.

Благодаря целому ряду уникальных свойств хитина и хитозана, главными из которых являются химическая и радиационная стойкость, бактерицидность и высокая сорбционная способность, а также наличию полярных гидроксильных и аминогрупп, которые могут вступать во взаимодействие с другими полимерами, они широко применяются в самых различных композициях.

Поскольку хитозан растворим в воднокислых средах, то для получения его смесей с синтетическими полимерами используются, главным образом, водорастворимые полимеры, такие как поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон и др. Композиции на основе хитозана представляют практический интерес как ионообменники и комплексообразователи, разделительные мембраны, пленочные и губчатые перевязочные средства, оболочки для капсулированных лекарственных форм, текстильные волокна, а также как антибактериальные пластики.

В настоящее время установлены основные закономерности получения смесей хитина и хитозана некоторых полисахаридов с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) под действием сдвиговых деформаций и проведено изучение их свойств.

Так, в условиях интенсивных высокотемпературных сдвиговых деформаций двойных смесей хитина и хитозана с ПЭНП, а также их тройных смесей с полиэтиленоксидом (ПЭО), образуемых путем смешения компонентов с помощью роторного диспергатора, получены образцы биоразлагаемых материалов. Температура по зонам роторного диспергатора составляла 120 и 150°C. Время пребывания материала в диспергаторе – 5 мин. Содержание полисахаридов варьировалось от 20 до 50 мас. %.

В табл. 2.2 представлены данные о влиянии состава смесей на их механические характеристики.

Таблица 2.2

Влияние состава смесей полисахарид – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) на механические характеристики пленок на их основе

Состав смеси полисахарид – ПЭНП	Соотношения компонентов полисахарид – ПЭНП, мас. %	Модуль упругости E , МПа	Прочность при разрыве σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_p , %
ПЭНП	–	200	13,3	460
Хитин – ПЭНП	20 : 80	350	9,2	25,6
	30 : 70	470	9,8	10,1
	40 : 60	535	10,3	7,0
	50 : 50	1270	14,3	2,5
Хитозан – ПЭНП	20 : 80	185	5,3	25,3
	30 : 70	370	8,5	13,6
	50 : 50	740	12,6	5,4

Как видно из табл. 2.2, добавление хитина и хитозана к ПЭНП приводит к значительному падению величины удлинения при разрыве ε_p , что связано с увеличением жесткости, характеризуемой модулем упругости системы при увеличении содержания полисахаридов в смеси.

Таким образом, изменение механических характеристик пленок на основе смесей хитина и хитозана с ПЭНП зависит как от состава смеси, так и от природы используемого полисахарида.

Оказалось, что пленки, полученные из смеси ПЭНП с хитозаном, в силу особенностей его морфологии труднодоступны для воздействия микроорганизмов, в то время как пленки на основе хитина легко подвергаются воздействию грибов.

Удобные для мульчирования пленки получают из полиолефинов введением в композицию светочувствительных добавок – ди-тиокарбамита железа и никеля и соответствующих пероксидов.

3.2. ПОЛИПРОПИЛЕН

В Институте механики металлополимерных систем Национальной академии наук Беларуси разработаны биоразлагаемые материалы на основе полипропилена и химически модифицированных крахмалов с улучшенными технологическими, деформационно-прочностными характеристиками и высокой способностью к биодеструкции.

Модифицированный картофельный крахмал (МКр) получали методом химической деструкции натурального крахмала, обусловившей снижение молекулярной массы исходного полисахарида приблизительно в 20 раз. Биоразлагаемый наполнитель вводили в полипропилен в концентрациях от 5 до 30 мас. %. Для улучшения смешивания компонентов полимерных композиций крахмал и модифицированный крахмал подвергали пластификации глицерином.

Гранулы полипропилена смешивали с пластифицированным Кр, смесь прессовали при температуре $180 \pm 5^\circ\text{C}$ под давлением 10–15 МПа для получения пленки толщиной $1 \pm 0,02$ мм, которую подвергали ориентационной вытяжке при температуре 140–150°C.

Анализ деформационно-прочностных характеристик пленок на основе композиции полипропилен – крахмал показал, что при увеличении степени наполнения полимерной матрицы крахмалом происходит значительное снижение прочности материалов, связанное с плохой адгезией связующего к наполнителю. Разрушение образцов при приложении к ним разрывных усилий происходит по границам раздела плохо совместимых фаз связующее – наполнитель, площадь которых увеличивается при возрастании концентрации крахмала. Для улучшения совместимости предложено использовать компатибилизированный полипропилен.

Введение в компатибилизированную полипропиленовую матрицу МКр обеспечивает формирование биоразлагаемых ориентированных плоских волокон с высокими эксплуатационными характеристиками. Совершенство структуры композитных волокон достигается благодаря улучшению технологической совместимости связующего и частиц крахмала вследствие усиления физико-химических и возникновения химических взаимодействий на границе раздела фаз. Использование таких материалов и волокон в упаковочной промышленности способствует решению одной из актуальных экологических задач – утилизации отходов.

Изучение полиолефиновых сополимеров и их смесей с биоразлагаемыми природными полимерами – развивающаяся область знаний. В настоящее время имеется достаточно много интересных сведений о различных сополимерах, но общая картина остается не совсем ясной. То же самое можно сказать о полиолефиновых смесях, об их смешиваемости и свойствах. Разумеется, в недрах промышленных компаний об этих материалах известно больше, чем в открытой печати. Однако в будущем наши знания в этих областях несомненно станут полнее.

3.3. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

При создании биоразлагаемых материалов на основе поливинилхлорида исследователи часто используют природные высокомолекулярные соединения, которые являются составной частью различных продуктов, – крахмал, ржаная, кукурузная и пшеничная мука, отходы обработки зерен ячменя, проса, гречихи, продукты переработки древесины (древесная мука), а также совмещение с целлюлозой и ее производными, лигнином и другими высокомолекулярными соединениями.

Технология получения таких материалов основана на том, что в промышленно производимый поливинилхлорид вводят различные биоразлагаемые добавки. В итоге получают полимерные композиции, пригодные для изготовления биоразлагаемых пластических продуктов, которые включают смесь полимера, целлюлозы, амидов, питательных компонентов, выбранных из сине-зеленых водорослей и (или) дрожжей, и воды. Количество полимера можно варьировать в диапазоне от 90 до 99 мас. %.

Биоразложение таких полимерных композиций происходит на основе реакции нуклеофильного замещения. Карбонильные группы в особенности восприимчивы к нуклеофильному присоединению по карбонильному атому углерода благодаря способности атомов кислорода оттягивать электроны, вплоть до возникновения отрицательного заряда, в дополнение к образованию относительно незатрудненного переходного состояния при преобразовании тригонального реактанта в интермедиаты тетраэдрического строения. Карбонильная группа создает место для нуклеофильной атаки в полимерной цепи и также увеличивает число атомов водорода, связанных с альфа-углеродными атомами. Нуклеофильное замещение происходит с вытеснением азота, кислорода и формированием ионов водорода при реакции, происходящей между амидом и водой.

Вышеназванная реакция нуклеофильного замещения происходит, когда стойкий (синтетический) полимер смешивается с агар-агаром и (или) дрожжами, целлюлозой, амидами и водой. ОН-группы, присутствующие в целлюлозе, при взаимодействии с ОН-группами в агар-агаре или дрожжах образуют связи, подобные гликозидным группировкам. Таким образом, цепь стойкого полимера, которая содержит ряд слабых С–С-связей, С–Н-связей

и водородных Н–Н-связей, скрепляется между собой водородными связями между многочисленными соседствующими ОН-группами, присутствующими в целлюлозе.

В результате получается ослабленная полимерная цепь, содержащая мономерные структурные фрагменты, делающие ее чувствительной к биологическому разложению.

Наконец, когда ослабленный полимер приходит в контакт с почвой, мономерные структурные фрагменты полимера действуют как питательные компоненты для бактерий, присутствующих в почве. Таким образом, в почве происходит быстрое биоразложение полимера.

Предполагается, что продукты, изготовленные из биоразлагаемой полимерной композиции согласно данному способу, будучи захороненными в почве, должны преобразовываться в компост в течение периода от 6 до 36 месяцев.

3.4. ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол (ПС) представляет собой термопластичный материал с высокими диэлектрическими показателями. Он имеет деформационную теплостойкость 88°C и не может использоваться для упаковки горячих пищевых продуктов, а также в других случаях, подразумевающих применение высоких температур. Он имеет практически нулевое удлинение и, следовательно, недостаточную ударопрочность. ПС стоек к кислотам и щелочам, за исключением сильных кислот – окислителей, к низшим спиртам и гликолям, но не стоек к высшим спиртам, сложным эфирам, кетонам, ароматическим и хлорированным углеводородам. Влаги и газонепроницаемость ПС не очень высока. Он не имеет вкуса и запаха и допущен к контакту с пищевыми продуктами. Большинство недостатков преодолены путем комбинирования этого материала с другими полимерами, например сополимером стирола с малеиновым ангидридом, сополимером стирола с акрилонитрилом, акрилатами и каучуками. Хотя в большинстве случаев для этого приходится жертвовать прозрачностью, получаются материалы, отличающиеся существенно лучшими механическими свойствами. Листы и профили из ПС для получения недорогих защитных материалов также комбинируют с экструдированными

или соэкструдированными покрытиями из поливинилиденхлорида и поливинилхлорида, которые имеют хорошие барьерные свойства.

Одни из числа наиболее удачных сополимеров стирола – это тройной сополимер акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) и сополимер стиролакрилонитрил (САН). Они представляют собой конструкционные пластики и применяются для упаковки, где требуется дополнительная жесткость, прочность и химическая стойкость, недостижимые при использовании ПС общего назначения. Обычно сополимеры АБС получают прививкой сополимера САН на бутадиеновые каучуки, однако оба этих сополимера могут получаться и обычной сополимеризацией соответствующих мономеров. Составы этих сополимеров могут сильно варьировать, соответственно, могут существенно меняться их физические и химические свойства. Например, в случае сополимера АБС по мере увеличения содержания акрилонитрила растет химическая и тепловая стойкость сополимера. С увеличением количества бутадиена усиливается ударопрочность, но снижается прочность на разрыв, а увеличение содержания стирола улучшает технологичность сополимеров. В зависимости от наличия этих мономеров получается целое семейство сополимеров, которые отличаются сопротивлением короблению и высокой ударопрочностью. Оба сополимера хорошо совмещаются в расплаве с другими пластиками, например АБС с кристаллическим полибутилентерефталатом и полиамидами. Это улучшает химическую стойкость материалов при упаковке косметики и туалетных принадлежностей. САН совмещают с поликарбонатом и поливинилхлоридом. Это улучшает технологичность материала и его прочность. С АБС практически не используют пластификаторы, так как они просто не нужны. Он широко применяется в автомобилестроении в качестве конструкционного материала. Благодаря твердости и жесткости АБС из него могут успешно производить тонкостенные контейнеры. Данный сополимер отличается высокой стойкостью к истиранию, ударам и травлению. Его ударопрочность выше, чем у полистирола, а по испытаниям на падение он уступает только полиаминам и полиэтилену. По прочности на растяжение и изгиб АБС превосходит только полиамиды и полиацетали. Текучесть под нагрузкой у него минимальна, даже при повышенных температурах. Химическая стойкость тройных сополимеров уступает стойкости гомополиме-

ров тех мономеров, из звеньев которых они состоят, и АБС не исключение. Он растворим в кетонах, альдегидах, эфирах и некоторых хлорированных углеводородах, стоек к некоторым углеводородам, но другие могут вызывать его размягчение и набухание. Некоторые химические соединения, которые обычно не оказывают действия на АБС, под нагрузкой могут вызывать его растрескивание (некоторые спирты, масла, смазки).

Акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер в упаковке включает изготовление бутылок, пленок и термоформовочных контейнеров, чашек и коробочек для медицинских товаров и пищевых продуктов, а также небольших деталей для них. Рукавная пленка широко применяется для упаковки овощей и фруктов, так как она прочна и обладает достаточной газопроницаемостью. Этот сополимер полностью соответствует общим требованиям для других полистирольных пластиков, которые используются в упаковке медицинских изделий и для нежирных пищевых продуктов.

В настоящее время изучены биоразлагаемые композиции крахмала с полистиролом. Замечено, что хорошо формуется композиция крахмала с сополимером полистирола и малеинового ангидрида. Они обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биоразложению под действием грибов *Penicillium funiculogum*. Однако термодинамика и энергетика взаимодействия компонентов в смесях крахмал – полистирол, а также структура таких систем мало изучены. Цель новейших разработок состоит в том, чтобы установить общие закономерности в подборе компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, которые должны сочетать высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуемость и другие свойства) со способностью к биоразложению. Кроме того, необходимо научиться регулировать процессы их деструкции. Используя новейшие технологии, компания Paladin (Германия) разработала новый упаковочный материал, который полностью разлагается микроорганизмами. Биоразлагаемый пенопластик является лучшей альтернативой пенополистиролу, который обычно используется в упаковочной области, чтобы защитить и сохранить товар от механических повреждений. Такой биополимер может быть применен в упаковке следующих товаров: электрические (настольные компьютеры, ноутбуки, цифровые камеры, плееры,

принтеры, ЖК-мониторы, сотовые телефоны и т. д.); бытовая техника (холодильники, кондиционеры, электроплиты, микроволновые печи, пылесосы и т. д.); спортивное оборудование; медицинское оборудование; автозапчасти; мебель и многие другие товары.

На основе полистирола получают фоторазлагаемые полимеры. Это достигается путем синтеза сополимеров стирола с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения синтетического полимера являются также винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5% в качестве сополимера к стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полистиролу, но способные к фотодegradации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм.

Например, во Владимирском университете (Россия) проведены исследования роли крахмала при введении его в ударопрочный полистирол (УПС). Известно, что широко используемый для изготовления одноразовой упаковки ударопрочный полистирол перерабатывают экструзией и литьем под давлением при $T \sim 200^\circ\text{C}$, поэтому для успешной переработки композиций на основе УПС, модифицированного крахмалом, необходимо было повысить термостойкость крахмала, с одной стороны, и снизить температуру переработки – с другой. Для этого крахмал подвергали предварительной термообработке при различных температурах, определив таким образом оптимальные температурные режимы формования. Научный интерес представляет полистирол, модифицированный оксозолином, а также сополимеры стирола и малеинового ангидрида. Эти полимеры появились в последнее десятилетие. Использование подобных функционализированных полимеров и сополимеров стирола в качестве полимерных связующих в биоразлагаемых полимерных материалах целесообразно для регулирования гидрофобно-гидрофильных свойств компонентов, повышения совместимости их базовых компонентов. Сочетание этих свойств делает биоразлагаемые полимерные материалы на основе стирола конкурентоспособными с другими синтетическими материалами. Однако следует отметить, что в настоящее время, ассортимент таких материалов, особенно в странах СНГ, небольшой, а стоимость их в 2–3 раза превышает стоимость крупнотоннажных, промышленно производимых, неспособных к биоразложению полимеров.

3.5. ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИЭФИРАМИДЫ

Полиэфиры – высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) разлагается, как правило, при высоких температурах (300–600°C) практически полностью и образует очень небольшое количество нелетучего остатка (кокса). ПЭТФ и материалы на его основе существенно превосходят по биостойкости природные полимеры (целлюлозу, коллаген, крахмал, муку злаков, кукурузы). Высокая оценка биостойкости дана как ПЭТФ, так и полибутилентерефталату (ПБТ). Резистентность полимерного материала зависит от вводимых в синтетическую матрицу полимера низкомолекулярных компонентов (пластификаторов, наполнителей, красителей, стабилизаторов, модификаторов и др.), которые в ряде случаев могут быть легкодоступным субстратом для большого числа микроорганизмов и причиной снижения грибостойкости материала в целом и на основе ПЭТФ и ПБТ в частности. Однако наличие низкомолекулярных веществ органической природы в композите не может служить однозначно признаком негрибостойкости материалов. В ряде научных работ отмечают, что грибостойкость смеси, в состав которой входит органический компонент, может быть достаточно высока, если само связующее (труднодоступная синтетическая матрица) хорошо обволакивает наполнитель.

Степень доступности субстрата может быть оценена исходя из его химической природы. Например, наличие ненасыщенной валентности $R=CH_2$, $R-CH=R'$ в цепи полимерной молекулы является участком с легкодоступной формой углерода для большинства микроорганизмов, к таким можно отнести и структуру в макромолекулах полимеров, подверженных гидролитическому распаду. Участки молекулы, образованные такими единицами, характеризуются большей степенью подверженности гидролизу.

Кроме того, снижение ММ, так же как и полиморфизм, приводящий в систему некоторую степень разупорядоченности структуры, повышает доступность синтетического субстрата как источника питательных веществ и энергии микродеструкторам.

В ряде работ показано, что алифатические полиэфиры биodeградируют тем легче, чем меньше расстояния между эфирными связями. Разветвленность макромолекул действует угнетающе

на рост и развитие колоний микроорганизмов на поверхности полимеров в сравнении с их линейными аналогами, а переход от аморфной структуры к кристаллической повышает их биостойкость. В литературе встречаются указания и на другие причины, способствующие активному освоению микроорганизмами конкретного материала. Прежде всего это развитая удельная поверхность, наличие механических повреждений и загрязнений поверхности загрязнителя различного рода, а так же знака и величины электростатического заряда поверхности материала.

Деструктивное действие микромицетов на полиэфирные материалы, как и на другие полимеры, – это сложный процесс. Он происходит в результате непосредственного внедрения в субстрат верхушечных пленок, а также прямого и косвенного влияния образуемых ими продуктов метаболизма, представленных органическими кислотами и системами внеклеточных окислительно-восстановительных ферментов, включая:

- перенос спорового материала из почвы, воздуха, водной среды к поверхности материала;
- адсорбцию клеток, их закрепление на поверхности;
- рост колоний микромицетов;
- изменение структуры состава, свойств материала в результате воздействия биоагента (процесс биodeградации).

Изучение кинетических закономерностей таких макроскопических процессов, как адгезия и биодеструкция, позволяет моделировать механизм сложного процесса биоразрушения полимерного материала. Следует отметить, что рассматривать процессы биологического разрушения материалов, какой бы химической природы они не были, изолированно от действия УФ-лучей, кислорода воздуха, механических воздействий ошибочно, так как весь спектр перечисленных факторов оказывает самое непосредственное влияние на механизм, кинетику и глубину деградации материала, их одновременное действие усложняет механизм деградации полимерного материала, привнося в него новые возможности и альтернативные вариации протекания процесса.

Синергизм действия различных факторов среды и микробиологической деструкции – это один из путей ускоренной деградации в экзогенных условиях даже самых стойких синтетических материалов, в том числе ПЭТФ. Одним из способов создания БПМ на их основе является использование при синтезе этих полимеров оксикислот как модифицирующих компонентов.

Ожидаемым и очевидным приемом придания биоразлагаемости ПЭТФ представляется процесс компаундирования их с заведомо известными биodeградируемыми компонентами.

В качестве источника питательной среды для микроорганизмов в композициях, состоящих из промышленных полимеров, широко применяемых в быту, в особенности для тары и упаковки, как правило, используется крахмал, полиэферы и другие биоразлагаемые добавки. Однако несмотря на то, что такие композиции в особенности с полиэтилентерефталатом условно относят к биоразлагаемым, все же они не являются таковыми, так как в процессе компостирования наблюдается быстрое разложение крахмала, а ПЭТФ в большинстве случаев не подвергается биоразложению.

Приоритетным направлением получения биоразлагаемых синтетических пластиков в настоящее время является синтез полиэфиров на основе молочной кислоты – полилактидов.

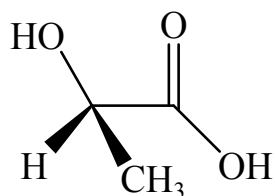
3.6. ПОЛИЛАКТИДЫ

Полилактид – это бесцветный, прозрачный, термопластичный полимер со свойствами, схожими с полистиролом, что делает его перспективным для применения в быту при условии придания ему повышенной стойкости к ударным нагрузкам.

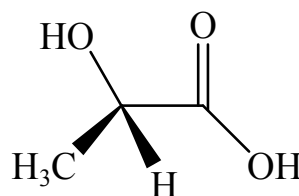
Данный полимер также можно легко перерабатывать с получением пленок и волокон. Это один из немногих полимеров, стереохимическая структура которого может быть легко модифицирована за счет контролируемого изменения соотношения L- и D-изомеров с получением аморфного или кристаллического высокомолекулярного полимера.

Обычно полилактид подвергается термическому разложению при температуре выше 200°C. Деструкция зависит от времени, температуры, присутствия низкомолекулярных примесей и следов катализатора, которые заметно снижают температуру разложения и увеличивают скорость распада. Кроме того, они могут служить причиной изменения вязкости, вызывать копоть при переработке и ухудшать механические свойства материала.

Исходное вещество для получения полилактида – молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота) – простейшая гидроксикислота, существующая в двух оптически активных конфигурациях:



L-молочная кислота

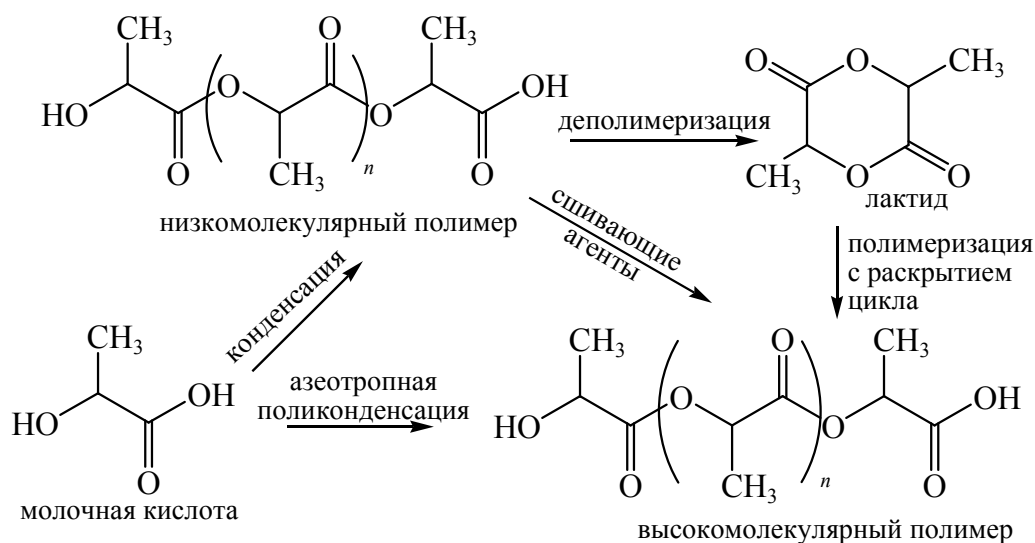


D-молочная кислота

L-молочная кислота синтезируется организмом человека и других млекопитающих, бактерии же продуцируют как D-энантиомер, так и L-энантиомер. Большую часть промышленно производимой молочной кислоты получают ферментацией углеводов бактериями рода *Lactobacilli*, которые продуцируют исключительно эту кислоту.

Промышленный синтез высокомолекулярного полилактида из молочной кислоты осуществляется тремя методами. Молочная кислота конденсируется с образованием низкомолекулярного хрупкого прозрачного полимера, который чаще всего не подходит для практического применения, так как его молекулярная масса не достигает требуемого значения из-за высокой вязкости полимерного расплава (что препятствует удалению воды, образующейся при конденсации), наличия примесей, потери реакционноспособных концевых функциональных групп и концевой деполимеризации олигомеров с образованием шестичленного лактидного кольца. Альтернативный подход – обработка низкомолекулярного конденсационного полимера подходящими сшивающими агентами для получения высокомолекулярного полимера.

Более распространенным способом производства полилактида с высокой молекулярной массой (100 000) в настоящее время является полимеризация лактида, которой предшествует получение олигомера, его циклизация при определенной температуре в лактид, глубокая очистка и полимеризация с раскрытием лактидного кольца. Это был единственный способ производства чистого высокомолекулярного полилактида до того времени, пока фирма Mitsui Chemicals не внедрила растворный коммерческий способ получения полилактида. В этом процессе молочную кислоту азеотропно поликонденсируют под действием катализатора в перемешиваемом высококипящем апротонном растворителе. Синтез описывается следующими реакциями:



Полилактид является удобным термопластиком с подходящим сроком хранения для использования его в упаковке. При правильной утилизации он гидролизуеться на натуральные и безопасные продукты. Производство этого полимера может стать техническим и экономическим решением проблемы успешной утилизации большого количества пластиковой упаковки. На сегодняшний день полилактид – один из самых дешевых биоразлагаемых полимеров. В 2006 г. лидером по производству полилактида была компания Cargill (США). Несмотря на относительно низкую цену, полилактид все равно значительно дороже привычных упаковочных материалов, таких как полиэтилен и полистирол. В последние годы полилактид используется преимущественно для биомедицинских целей, когда крайне важна возможность избежать повторных хирургических или других вмешательств.

Он представлен различными биосовместимыми и биоразлагаемыми изделиями: хирургические шовные материалы, пленки на раны и ожоги, конструкционные материалы для лечения сложных переломов костей, изделия для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии, основа для выращивания новых клеток, лекарств пролонгированного действия, материалов с памятью и т. д.

По мере развития производства полилактида и снижения его стоимости появится еще одна не менее важная область его применения – это получение биоразлагаемых изделий, предназначенных для использования в быту и имеющих регламентированный срок службы, по истечении которого изделие должно распадаться в естественных природных условиях без вреда окружающей среде.

Полилактид можно использовать без каких-либо добавок с целью сохранения его прозрачности в производстве пленочных упаковок и изделий одноразового применения, контактирующих с пищевыми продуктами. Также можно создавать композиты с многотоннажными полимерами, в первую очередь с полиолефинами и полистиролом, наиболее часто применяемыми для производства упаковок и отличающимися исключительно высокой химической стойкостью к биоразложению. Создание композитов с оптимальными свойствами позволит в значительной мере решить проблему утилизации нарастающего потока бытовых отходов.

Для снижения цены конечного материала необходимо оптимизировать или изменить существующую технологию, применяя новые методы синтеза.

Так, несмотря на распространение в промышленности полимеризационного способа получения полилактида, до сих пор продолжают разрабатки менее энергоемкого конденсационного процесса. Например, была показана возможность получения конденсационного полилактида с молекулярной массой 72 000 методом твердофазной поликонденсации с использованием катализаторов на основе Sn или Sb. Описано получение полилактида с молекулярной массой, достигающей 102 000, и крайне высокой температурой плавления (210–218°C) за счет формирования особой надмолекулярной структуры – стереокомплекса L- и D-полилактида.

Известна также возможность получения сополимеров на основе диметилтерефталата, молочной кислоты и гександиола с использованием буюксида титана в качестве катализатора. Таким образом, в настоящее время существует ряд недостаточно использованных возможностей для усовершенствования технологии, основанной на другом способе получения полимеров на основе полилактида. Их можно дорабатывать и развивать.

Так, активно ведутся поиски новых катализаторов полимеризации лактида, которые позволят оптимизировать существующую технологию. Наиболее широко применяют оловоорганические соединения: октоноат олова, соль двухвалентного олова и 2-этилгексильной кислоты. Октаноат олова разрешен для применения в пищевой промышленности и для биомедицинских целей. Однако оловоорганические соединения перестают отвечать все возрастающим требованиям расширяющегося ассортимента изделий,

особенно в области медицины. Это связано с тем, что олово принадлежит к семейству тяжелых металлов, которые, попадая в живой организм и обладая высокой каталитической активностью, способны генерировать в нем патологические изменения на клеточном уровне. В связи с этим в последние годы изучают катализаторы, содержащие относительно легкие элементы, такие как алюминий, титан, магний, кальций.

Необходимо отметить, что в настоящее время проводятся исследования по использованию в качестве катализатора циркония, гафния, золота, платины и т. д., обладающих повышенной активностью и стереоспецифичностью действия, обеспечивая возможность сополимеризации с другими мономерами.

Еще один путь уменьшения стоимости полилактида – изменение технологического цикла, которое может заключаться в увеличении масштабов производства, уменьшении числа стадий, применении аппаратов непрерывного действия и др.

Комбинирование полимеризационного и поликонденсационного процессов синтеза полилактида – эффективный прием, снижающий отрицательное влияние примесей олигомерных оксикислот, присутствующих в лактиде. Искусственное удлинение индукционного периода полимеризации за счет снижения температуры приводит к тому, что полимеризация в открытой системе затормаживается, а конденсация примесей и удаление образующейся воды снижают концентрацию передатчиков цепи. Несмотря на малое содержание примесей предлагаемый прием может оказаться более эффективным, чем применение дополнительной стадии очистки мономера.

Необходимо подчеркнуть, что концевое отщепление лактида (с повторным вовлечением его в полимеризацию) является основной причиной равновесного характера процесса и также вносит вклад в поликонденсацию, которая при высоких степенях конверсии мономера превращается в поликонденсационно-полимеризационную.

Таким образом, оптимально подобранная каталитическая система и температура проведения процесса являются важнейшими факторами, определяющими элементарные стадии полимеризационного и поликонденсационного процессов получения полилактидов.

В последние годы разработана технология производства полилактида экструдерным способом, согласно которому для уменьшения числа стадий процесса получения полимеризационного полилактида разработана экструдерная технология. Она позволяет

непрерывно синтезировать полимер и непосредственно на выходе из экструдера получать готовые изделия. Достоинством метода, по сравнению с синтезом лактонов в реакторах периодического действия, является решение проблемы однородности смешения и теплообмена реакционной массы. Кроме того, за счет исключения стадии грануляции полимера, снижается цена на конечные изделия.

Этот способ позволяет синтезировать полилактиды с высокими молекулярными массами и относительно узким молекулярно-массовым распределением. Отсутствие низкомолекулярных фракций обеспечивает получение изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

Значительный интерес для получения биоразлагаемых полимеров представляют сополимеры молочной кислоты, поскольку появляется возможность создания полимеров с регулируемой скоростью биодеструкции. Особенно это важно для полимеров и волокон на их основе, используемых в медицине.

Так, волокна, полученные из молочной кислоты, не уступают по прочности волокнам, полученным из других полиэфиров. Вследствие гидрофобной природы исходного полимера они устойчивы к гидролизу даже в кипящей воде. Продукты биодеструкции волокон из полилактида являются нормальным метаболитом и не оказывают токсического воздействия на организм. Однако скорость их биоразложения (период полураспада составляет 168 дней) достаточно велика и не позволяет использовать полилактид в общей и специальной хирургии для ушивания мягких тканей, особенно в случае применения в качестве хирургического материала с короткими (до 1 года) сроками рассасывания. Использование полилактида в медицине ограничено изготовлением костных протезов, костных винтов и имплантатов для костных тканей. Текстильные материалы из полилактида обладают хорошими характеристиками. Из них изготавливают комфортное белье и модную одежду, занавески и драпировочные материалы. Они не содержат вредных примесей, вызывающих аллергическую реакцию при контакте с телом человека.

Наиболее перспективным сомономером, например, для изделий медицинской техники представляется гликолид, который может быть получен из гликолевой или монохлоруксусной кислоты.

Полигликолид, являясь простейшим полиэфиром, в котором благодаря близкому расположению сложноэфирных групп сильно

выражены межмолекулярные взаимодействия, обладает высокой степенью кристалличности, а также чрезвычайной термической и гидролитической нестабильностью. Полигликолид обладает приемлемыми сроками рассасывания в живом организме (6–12 мес.), однако вследствие гидролитической нестабильности довольно быстро (до 20 сут) теряет около 60% прочности, что накладывает определенные ограничения на его использование в качестве хирургического материала.

Поэтому значительный интерес представляет синтез сополимеров различного состава на базе молочной и гликолевой кислот (или гликолида и лактида), в которых сочетаются свойства этих двух полимеров и имеется возможность контролировать скорость биодеструкции.

Полимеры могут быть получены с различными молекулярными массами и структурой макромолекул, позволяющей варьировать степень взаимодействия между ними.

С увеличением содержания лактидных фрагментов в макромолекуле его сополимера с гликолидом повышается гидрофобность, но уменьшается кристалличность. Изменяя количество и время введения мономера, можно целенаправленно изменять тонкую структуру материала и его свойства, например период полной деструкции полимера.

Сополимеры гликолида и лактида разлагаются путем простого гидролиза до гликолевой и молочной кислот, которые перерабатываются (в случае медицинского применения) через обычные метаболические пути. Скорость гидролиза зависит от таких факторов, как размер и гидрофильность полимерного имплантата, мономерность состава, степень кристалличности полимера, pH и температура окружающей среды. Сроки разложения меньше для полимеров с более низкой молекулярной массой, большими гидрофильностью и содержанием аморфной части, а также при более высоком содержании гликолида в сополимерах.

В настоящее время исследования продолжают в направлении разработки технологии и аппаратного оформления процесса получения молочной кислоты и ее сополимеров.

В заключение следует подчеркнуть, что для успешного решения проблемы создания в Республике Беларусь производства биоразлагаемых полимеров необходимы консолидация всех исследователей, работающих в данной области, и осуществление серьезных инвестиций, в том числе государственных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптимальные параметры технологического процесса биохимической очистки газовоздушных выбросов / В. А. Майоров [и др.] // Инженерная экология. – 2000. – № 2. – С. 24–28.
2. Биоразлагаемые пленки на основе термопластов / Г. М. Власова [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 6. – С. 100–103.
3. Легонькова, О. Будущее за биоразложением / О. Легонькова, Е. Мелицкова, А. Пешехонова // Тара и упаковка. – 2003. – № 2. – С. 62–63.
4. Биоразлагаемые материалы в технологии упаковки / О. Легонькова [и др.] // Тара и упаковка. – 2003. – № 6. – С. 78–80.
5. Шериева, М. Л. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала / М. Л. Шериева, Г. Б. Шустов, Р. А. Шетов // Пластические массы. – 2004. – № 10. – С. 29–31.
6. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / О. А. Ермолович [и др.] // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
7. Легонькова, О. Еще раз о биоразложении полимерных материалов / О. Легонькова // Тара и упаковка. – 2006. – № 2. – С. 57–58.
8. Легонькова, О. А. Анализ современных представлений о биоразлагаемых полимерных материалах / О. А. Легонькова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 4. – С. 43–45.
9. Легонькова, О. А. Анализ существующих представлений о биоразлагаемых полимерных материалах / О. А. Легонькова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 6. – С. 37–43.
10. Прочность биоразлагаемых полипропиленовых плоских лент, наполненных модифицированным крахмалом / Н. С. Виндиктова [и др.] // Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 389–400.
11. Реологические свойства биоразлагаемых композиций СЭВА – крахмал / А. И. Суворова [и др.] // Пластические массы. – 2006. – № 7. – С. 45–47.
12. Власов, С. В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, А. А. Ольхов // Полимерные материалы: изделия,

оборудование, технологии. – 2006. – № 7. – С. 23–26; № 8. – С. 35–36; № 10. – С. 28–33.

13. Ермолович, О. А. Влияние добавок компатибилизатора на технологические и эксплуатационные характеристики биоразлагаемых материалов на основе крахмалонаполненного полиэтилена / О. А. Ермолович, А. В. Макаревич // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1542–1547.

14. Легонькова, О. А. Биоразлагаемые полимерные материалы в пищевой промышленности / О. А. Легонькова // Пищевая промышленность. – 2007. – № 6. – С. 26–28.

15. Попов, А. Биоразлагаемые полимерные материалы / А. Попов // Тара и упаковка. – 2007. – № 3. – С. 43–47.

16. Шериева, М. Л. Биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена высокой плотности и крахмала / М. Л. Шериева, Г. Б. Шустов, З. Л. Бесланеева // Пластические массы. – 2007. – № 8. – С. 46–48.

17. Бочаров, В. В. Сравнительная оценка биоразлагаемости промышленных алкилбензолсульфонатов / В. В. Бочаров, Н. А. Дивакова, О. А. Рыжкова // Sofw journal. – 2008. – № 1. – С. 42–46.

18. Отходы пищевой промышленности – перспективное сырье для биоразлагаемых упаковочных композиций / В. В. Колпакова [и др.] // Пищевая промышленность. – 2008. – № 6. – С. 16–19.

19. Суворова, А. И. Биоразлагаемые системы: термодинамика, реологические свойства и биокоррозия / А. И. Суворова, И. С. Тюкова // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1162–1171.

20. Утилизация осадков сточных вод на объектах размещения отходов / К. Л. Чертес [и др.] // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 36–40.

21. Изучение биоразлагаемости электречных полимерных материалов / М. Ф. Галиханов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1178–1181.

22. Легонькова, О. А. Экологическая безопасность: биотехнологические аспекты утилизации пищевых отходов / О. А. Легонькова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 8. – С. 18–23.

23. Фурда, Л. В. Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов / Л. В. Фурда, И. Г. Рыльцова, О. Е. Лебедева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 9. – С. 1555–1558.

24. Замыслов, Э. *ОХО-биоразлагаемые полимерные материалы* / Э. Замыслов // *Международные новости мира пластмасс.* – 2008. – № 7/8. – С. 10–14.
25. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов / С. П. Рыбкина [и др.] // *Пластические массы.* – 2008. – № 10. – С. 47–54.
26. Экологически безопасные ориентированные пленки на основе полипропилена / Н. С. Винидиктова [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 14–19.
27. Свойства биоразлагаемого нанокомпозита на основе крахмала и немодифицированной глины / Р. Д. Максимов [и др.] // *Пластические массы.* – 2008. – № 12. – С. 36–41.
28. Особенности фазовой структуры смесей аморфного и аморфно-кристаллического полилактидов / Л. П. Круль [и др.] // *Доклады Национальной академии наук Беларуси.* – 2009. – Т. 53, № 1. – С. 68–73.
29. Легонькова, О. А. Упаковочные материалы из биоразлагаемых материалов на основе полилактида и крахмала / О. А. Легонькова // *Пищевая промышленность.* – 2009. – № 6. – С. 12–13.
30. Биоразлагаемые электреты пленки на основе полиэтилена / Е. П. Гончарова [и др.] // *Материаловедение.* – 2009. – № 8. – С. 58–64.
31. Пономарев, А. Н. Нужны ли России биоразлагаемые полимерные материалы? / А. Н. Пономарев, С. Х. Баразов, И. Н. Гоготов // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии.* – 2009. – № 10. – С. 40–45.
32. Разработка технологического процесса получения биоразлагаемых полимеров на основе молочной кислоты / В. А. Фомин [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 9–12.
33. Биоразлагаемые полимеры на основе полимолочной кислоты / С. И. Шкуренок [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 13–17.
34. Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый полимер на основе растительного сырья / О. И. Богданова [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5. – С. 18–23.
35. Высокоориентированные волокна биodeградируемых полигидроксиалканоатов / Е. М. Антипов [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5. – С. 30–36.

36. Попов, А. А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов и природных полимеров / А. А. Попов, А. В. Королева // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 37–41.

37. Выделение и очистка биоразлагаемого полигидроксibuтирата для изделий медицинского назначения / Т. И. Андреева [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 72–77.

38. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов / С. З. Роговина [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 45–50.

39. Физико-химические свойства полимерных композиций с использованием крахмала / С. В. Краус [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2011. – № 1. – С. 8–11.

40. Технология и свойства биodeградируемых упаковочных материалов / В. Г. Щербаков [и др.] // Пищевая технология. Изв. вузов. – 2011. – № 1. – С. 120–121.

41. Биоразлагаемые смеси хитина и хитозана с синтетическими полимерами / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, Э. В. Прут // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – № 6. – С. 32–38.

42. Цанаксидис, Ц. Г. Снижение кислотности биодизеля и его смесей с нефтяным дизельным топливом с помощью биоразлагаемого полимера / Ц. Г. Цанаксидис // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 1. – С. 31–34.

43. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) / С. П. Рыбкина [и др.] // Пластические массы. – 2012. – № 2. – С. 61–64.

44. Фомин, В. А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты / В. А. Фомин, С. А. Завражнов // Пластические массы. – 2012. – № 3. – С. 56–64.

45. Никитенко, П. Хитозан – полимер будущего / П. Никитенко, Л. Хрустицкая // Наука и инновации. – 2013. – № 9. – С. 14–17.

46. Белов, Д. Биоразлагаемый полимер полилактид / Д. Белов // Наука и инновации. – 2013. – № 9. – С. 21–23.

Учебное издание

Крутько Эльвира Тихоновна
Прокончук Николай Романович
Глоба Анастасия Ивановна

**ТЕХНОЛОГИЯ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *С. С. Белявская*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 16.09.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,1. Уч.-изд. л. 6,3.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.